

**Über die Einwirkung von
Chlor auf Silber**

Rupert R. Möst



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554018_0071

Über die Einwirkung von Chlor auf Silber

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München



vorgelegt

von

Rupert R. Möst

aus

Ettendorf/Traunstein

Mai 1957

Berichterstatter: Prof. Dr. G.-M. Schwab

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Juli 1957

Diese Arbeit wurde in der Zeit vom September 1955 bis März 1957 im
Physikalisch Chemischen Institut der Universität München durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. G.-M. Schwab

möchte ich für die Anleitung zu dieser Arbeit, seinen zahlreichen Anregungen
und seiner grossen Hilfsbereitschaft in allen Fragen von Herzen danken.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung	1
Beschreibung der Apparatur	2
Messungen	4
Einfluss der Einwaage, der Korngrösse und der Temperatur auf Reaktionsverlauf und Reaktionsgeschwindigkeit bei der Chlorierung von Silberpulver	
Einfluss der Einwaage und der Temperatur auf Reaktions- verlauf und Reaktionsgeschwindigkeit bei der Chlorierung von Silberdrähten	13
Bestimmung der Aktivierungsenergie bei der Chlorierung von Silberdrähten	19
Diskussion	21
Theorie der Chlorierung von Silber	21
Diffusion von Silber durch Silberchlorid bei der Chlorierung von Silberdraht.	27
Geometrische Probleme bei den Versuchen mit Silberdraht und deren Auswertung	28
Untersuchungen an Metallschliffen	39
Chlorierung von Silber bei einseitiger Diffusionsmöglichkeit	43
Chlorierung von Silberdraht mit Silberchlorid-Überzug	47
Oberflächenuntersuchung der Silberdrähte mit und ohne AgCl- und PbCl ₂ -Überzug.	48
Chlorierung von Silberdraht mit PbCl ₂ -Überzug	56
Untersuchung der Bleichloridschmelze nach Eintauchen von Silberdrähten	64
Bestimmung der Zunderkonstanten und der partiellen Diffusionskoeffizienten	66
Zusammenfassung	76
Literaturverzeichnis	78

Einleitung

Die Reaktion zwischen metallischem Silber und Chlorgas scheint, bei oberflächlicher Betrachtungsweise, eine der einfachsten chemischen Reaktionen zu sein. Die Experimente zeigen jedoch, dass der Chlorierungsmechanismus sehr komplex ist, da das entstehende Silberchlorid eine kompakte Schicht auf der Metalloberfläche bildet und somit die beiden Reaktionspartner räumlich voneinander trennt. Nun wurde die Reaktion zwischen Silber und Halogen u.a. bereits von G. TAMMANN u. W. KÖSTER (Lit. 1, 2) sowie von V. KOHLSCHÜTER u. E. KRÄHENBÜHL untersucht. TAMMANN u. Mitarbeiter konnten dabei als erste zeigen, dass die Halogenierungsgeschwindigkeit bei der Einwirkung von Halogen auf Silber bei höheren Temperaturen durch das parabolische Anlaufgesetz nach TAMMANN bestimmt wird (Lit. 3, 4).

Damit war der Beweis erbracht, dass der langsamste und damit für die Halogenierung von Silber massgebende Schritt die Diffusion einer der Ausgangsstoffe, entweder Silber oder Halogen, durch die Zunderschicht von Silberhalogenid ist. Nach Aufstellung des Frenkelschen Fehlordnungsmoделles (Lit. 5) und der WAGNER-SCHOTTKYschen Fehlordnungstheorie (Lit. 6, 7, 8, 9, 10, 11) wurde eine entscheidende Grundlage zur Deutung des Zundermechanismus geschaffen, die in nachfolgenden Arbeiten von WAGNER u. Mitarbeitern ausgebaut wurde (Lit. 12, 13, 14).

Man hatte immer als selbstverständlich angenommen, dass die elektronegative Komponente durch die Anlaufschicht zum Metall diffundiert. Dass dies durchaus nicht immer der Fall zu sein braucht, zeigte zuerst FISCHBECK.

Da in Verbindungen im allgemeinen nicht ungeladene Atome, sondern Ionen wandern, führte C. WAGNER als entscheidenden Schritt die Annahme ein, dass allgemein durch kompakte Anlaufschichten das Metall in Form von Ionen plus Elektronen wandert (Lit. 12). Diese Vorstellung ist schon deshalb naheliegend, da auf Grund der TUBANDT'schen Untersuchungen (Lit. 15) bei den gut zu beobachtenden Anlaufreaktionen von Silber mit Schwefel, Chlor, Brom und Jod, Produkte entstehen, für die eine hohe Kationenbeweglichkeit bekannt ist. Da bei den angeführten Verbindungen mit Sicherheit bekannt ist, dass sie eine extrem kleine Anionenbeweglichkeit haben, bleibt nur die Annahme, dass die Silberionen zur negativen Komponente hindiffundieren. Wie C. WAGNER in seiner Mitteilung II (Lit. 13) bereits anführt, besteht dabei für reines Silber Proportionalität zwischen Chlorierungsgeschwindigkeit und der Quadratwurzel des Chlorpartialdruckes.

Andererseits sind auch Ionenkristalle bekannt, die eine hohe Anionenbeweglichkeit aufweisen, wie BaCl_2 , BaBr_2 , BaF_2 , PbCl_2 , PbBr_2 u.a.m., bei denen

also das Kationengitter unverändert bleibt und nur die Anionen relativ zu diesem Bezugssystem beweglich sind.

Während bis heute für die Vorgänge der Anionenwanderung in Ionenkristallen noch keine eindeutige Erklärung gefunden werden konnte, lässt sich die Kationenbeweglichkeit in diesen Systemen recht gut mit den bekannten Fehlordnungstheorien von FRENKEL u. SCHOTTKY deuten.

Für das Verständnis des eingangs genannten Chlorierungsvorganges ergibt sich nun zwangsläufig die Notwendigkeit zur Untersuchung sowohl der AgCl-Zunderschicht, als auch der mit der Reaktion verbundenen Diffusionsvorgänge.

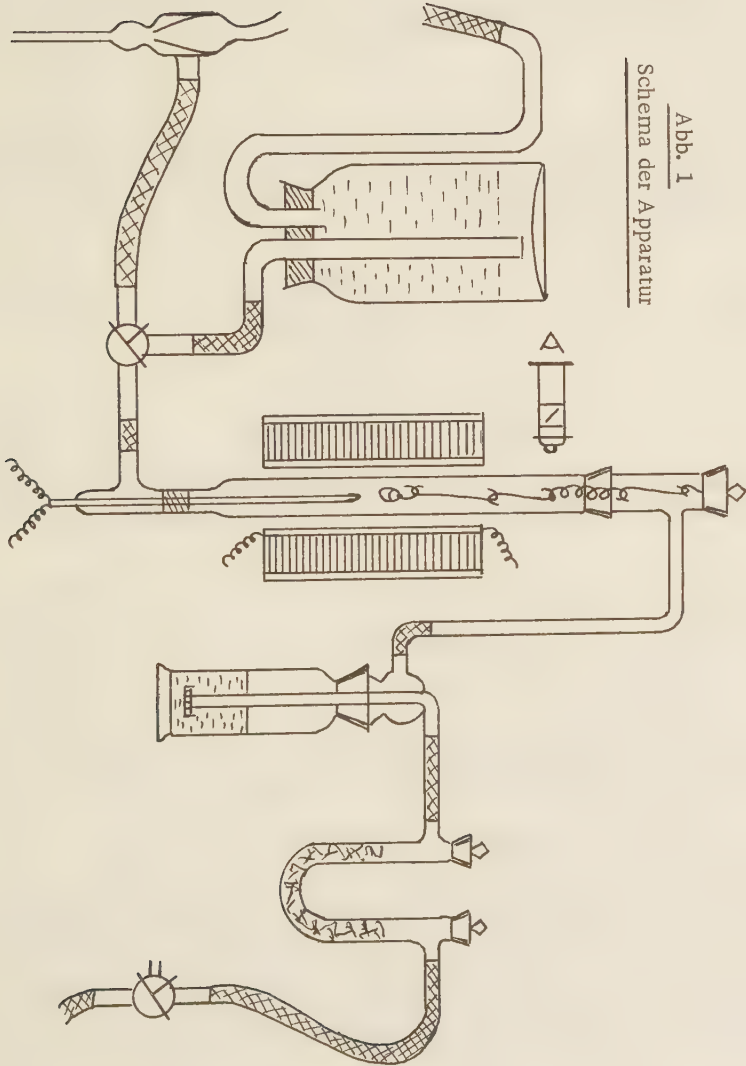
In der vorliegenden Arbeit wird zunächst untersucht, inwieweit Korngrösse, eingesetzte Silbermenge und Temperatur den Reaktionsverlauf und die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Chlorierung von Silber beeinflussen. Der Chlor-Gasdruck beträgt dabei stets 1 Atm. In der sich anschliessenden Diskussion sollen dann die bei der Reaktion auftretenden Diffusionsvorgänge näher studiert werden. Um den logischen Zusammenhang der gesamten Arbeit zu gewährleisten, werden weitere Einzelversuche mit den zugehörigen Messergebnissen mit in die Diskussion übernommen.

Beschreibung der Apparatur und Durchführung der Messungen

Wie Abb. 1 zeigt, wird das Chlor zuerst in einem U-Rohr mit Natronkalk getrocknet und dann in eine Waschflasche mit konz. Schwefelsäure eingeleitet, die ebenfalls der Trocknung dient und zudem die Kontrolle der Strömungsgeschwindigkeit erlaubt. Von hier aus gelangt dann das trockene Chlorgas in den eigentlichen Reaktionsraum. Dieser besteht aus einem Rohr von Jenaer Glas, das sich in einem elektrischen Ofen befindet. Am unteren Ende ist zur Ableitung des Chlors ein T-Glasstück angebracht, durch das von unten her ein Thermoelement bis zur Mitte des Reaktionsraumes führt. Über einen Dreivegehahn gelangt das überschüssige Chlor in einen Gasometer. Mittels einer Wasserstrahlpumpe kann nach beendeter Reaktion sowohl der Gasometer entleert, bzw. neu mit Wasser gefüllt, als auch das Reaktionsgefäss von Chlorgas befreit werden. Die eingewogene Silberprobe befindet sich in einem kleinen Glasschälchen, das mit einem markierten, stärkeren Quarzfaden an einer Quarzspiralfederwaage hängt. Die bei der Reaktion eintretende Gewichtszunahme kann man mittels eines Mikroskops mit Messokular an Hand der Verschiebung des markierten Quarzfadens verfolgen.

Die erreichbare maximale Ablesegenauigkeit beträgt dabei für die Versuche mit Silberfeilspänen ~ 0.15 mg, für die Versuche mit Silberdraht ~ 0.02 mg.

Abb. 1
Schema der Apparatur



Die Gewichtszunahme pro Zeiteinheit ist hier ein Mass für die Reaktionsgeschwindigkeit.

Für die jeweiligen Versuche wurde zunächst der Ofen auf die gewünschte konstante Temperatur gebracht und dann erst die Versuchsprobe eingesetzt, so dass diese bis zur Einleitung des Chlors genügend Zeit hatte, die Temperatur des Ofens anzunehmen.

Für die Versuche mit Silberfeilspänen wurde reiner Feinsilberdraht von Degussa verwendet, der gefeilt und, nach erfolgter Befreiung von eventuellen Verunreinigungen anschliessend gesiebt wurde. Für die Reaktionen standen dann folgende Korngrössen zur Verfügung:

0.200 - 0.150 mm Ø

0.150 - 0.100 mm Ø

0.100 - 0.075 mm Ø

0.075 - 0.060 mm Ø

Die zu erwartende Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die drei Faktoren

1. eingesetzte Menge
2. Korngrösse
3. Temperatur

wird im folgenden näher betrachtet. Dabei wird jeder dieser Einflüsse gesondert untersucht, wobei die beiden anderen konstant gehalten werden.

Der Einfluss der Einwaage auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Bei den Versuchen handelt es sich um eine heterogene Reaktion zwischen fester und gasförmiger Phase. Dabei zeigt sich ein starker Einfluss der eingesetzten Menge Silber auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Diesen Einfluss zu untersuchen, diente die erste Versuchsreihe, bei der Korngrösse und Temperatur jeweils konstant gehalten wurden. Von den durchgeführten Messungen sind hier zwei tabellarisch und graphisch aufgeführt.

Versuch Nr. 1

Korngrösse: 0.100 - 0.075 mm ϕ ; $\bar{\phi} = 0.0875$ mm;

Temperatur: 410°C; Einwaage: 81.02 mg;

Gewichtszunahme: 26.48 mg; max. Gewichtszunahme: 26.64 mg.

Tabelle 1

t (min)	2	4	6	8	10	15	20	30
ΔG (mg)	3.89	7.60	11.0	13.35	15.39	18.98	21.92	23.77
t (min)	40	50	55					
ΔG (mg)	25.95	26.13	26.48					

Versuch Nr. 2

Korngrösse: 0.100 - 0.075 mm ϕ ; $\bar{\phi} = 0.0875$ mm;

Temperatur: 410°C; Einwaage: 35.95 mg;

Gewichtszunahme: 10.96 mg; max. Gewichtszunahme: 11.82 mg.

Tabelle 2

t (min)	2	4	6	8	10	15	20	30
ΔG (mg)	2.22	3.87	5.03	5.99	6.96	8.51	9.28	9.77
t (min)	40	50						
ΔG (mg)	10.06	10.96						

Abb. 2 zeigt die Gewichtszunahme mit der Zeit und Abb. 3 stellt den Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit (Δ mg/min) und der Zeit graphisch dar.

Abb. 3 zeigt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit zu Beginn der Reaktion umso höher ist, je grösser die Einwaage ist. Dabei nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Zeit stark ab.

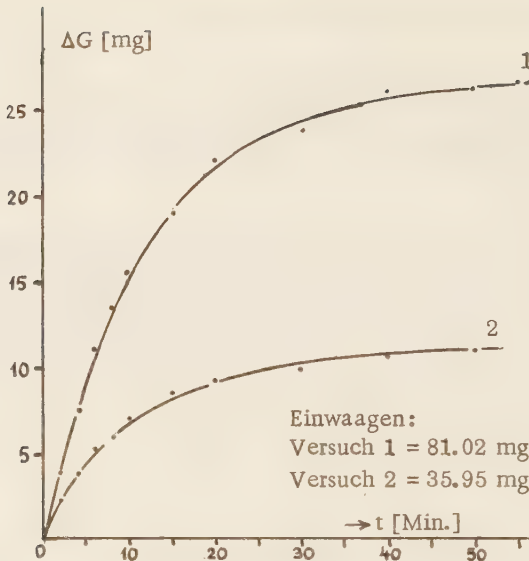


Abb. 2 Abhängigkeit der Gewichtszunahme von der eingesetzten Menge

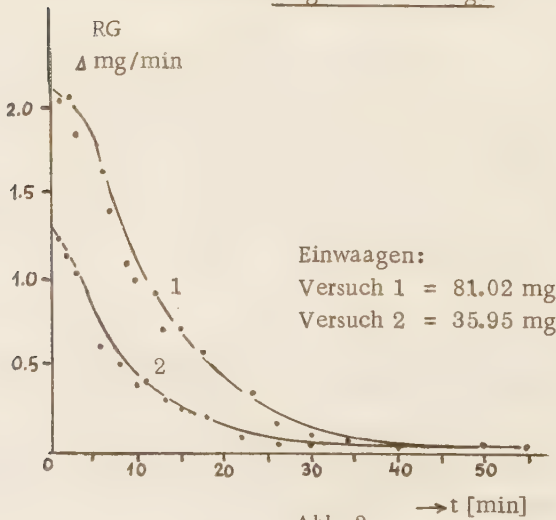


Abb. 3

Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der eingesetzten Menge

Der Einfluss der Korngrösse auf die Reaktionsgeschwindigkeit

In einer weiteren Versuchsreihe wurde nun der Zusammenhang zwischen der Korngrösse und der Reaktionsgeschwindigkeit untersucht. Hierbei wurden Einwaage und Temperatur konstant gehalten.

Versuch Nr. 3

Korngrösse: 0.075 - 0.060 mm Ø; $\bar{\varnothing}$: 0.0675 mm;

Temperatur: 410 °C; Einwaage: 27.06 mg;

Gewichtszunahme: 8.72 mg; max. Gewichtszunahme: 8.89 mg.

Tabelle 3

t (min)	0	1	2	3	5	7	9	10	
Δ G (mg)	0	2.82	4.19	4.94	6.18	6.86	7.36	7.60	
RG		2.82	1.37	0.75	0.62	0.34	0.25	0.24	0.17
t (min)	12	14	17	20	35				
Δ G (mg)	7.94	8.18	8.39	8.42	8.72				
RG		0.12	0.07	0.01	0.01				

Versuch Nr. 4

Korngrösse: 0.150 - 0.100 mm Ø; $\bar{\varnothing}$: 0.125 mm;

Temperatur: 410 °C; Einwaage: 29.08 mg;

Gewichtszunahme: 9.27 mg; max. Gewichtszunahme 9.56 mg.

Tabelle 4

t(min)	0	1	2	3	5	7	9	11	
ΔG (mg)	0	2.46	3.85	4.63	5.73	6.35	6.90	7.25	
RG		2.46	1.39	0.78	0.55	0.31	0.27	0.17	0.18
t(min)	13	15	18	21	28	32	35	40	
ΔG (mg)	7.62	7.93	8.30	8.52	8.98	9.24	9.24	9.27	
RG		0.15	0.12	0.07	0.07	0.03	0.04	0.006	

Versuch Nr. 5

Korngrösse: 0.200 - 0.150 mm $\varnothing$; $\bar{\varnothing}$: 0.175 mm;

Temperatur: 410 °C; Einwaage: 29.71 mg;

Gewichtszunahme: 8.49 mg; max. Gewichtszunahme: 9.768 mg.

Tabelle 5

t (min)	0		1		2		3		4		5		8		10			
Δ G (mg)	0		2.0		3.45		4.40		5.05		5.55		6.56		7.04			
RG			2.0		1.45		0.95		0.65		0.50		0.34		0.24		0.18	
t (min)	12		14		17		20		24		28		32					
Δ G (mg)	7.40		7.70		8.00		8.24		8.41		8.49		8.49					
RG			0.15		0.10		0.08		0.04		0.02		0.0					

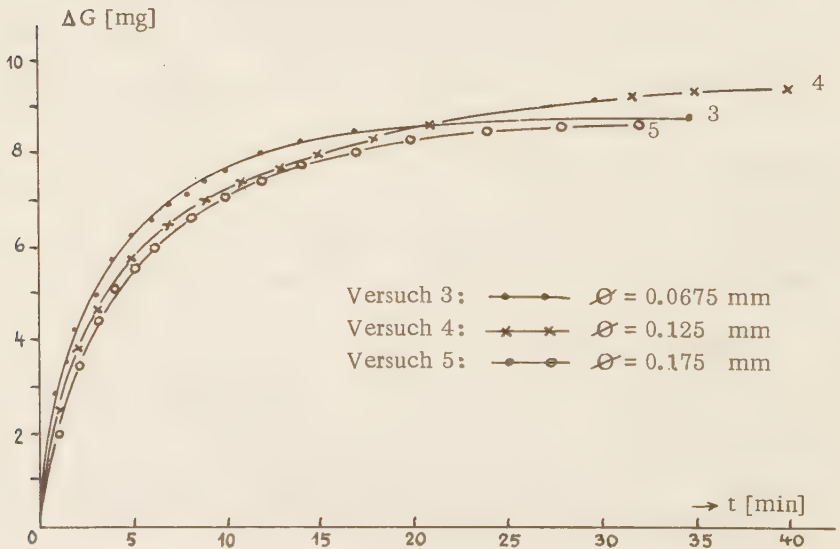


Abb. 4

Einfluss der Korngrösse auf den Reaktionsverlauf

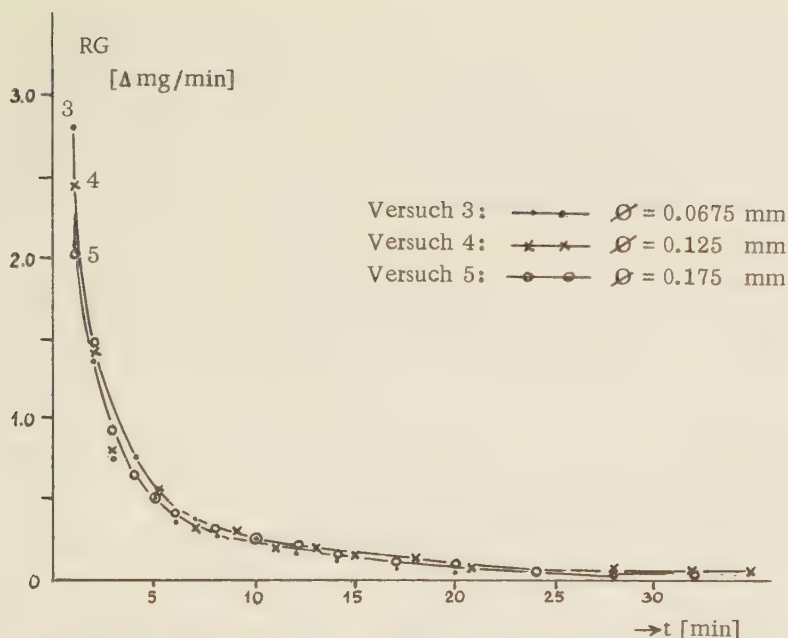


Abb. 5 Einfluss der Korngröße auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Aus den graphischen Darstellungen der Abb. 4 und 5 ersieht man, dass, wenigstens für den Bereich der untersuchten Korngrößen, kein merklicher Einfluss derselben auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu erkennen ist.

Der Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Bei konstanten Bedingungen der Korngröße und der Einwaage wurde in der folgenden Versuchsreihe der Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit und den Reaktionsverlauf untersucht.

Versuch Nr. 6

Korngröße: 0.100 - 0.075 mm Ø; $\bar{\text{Ø}}$: 0.0875 mm;

Temperatur: 300 °C; Einwaage: 17.94 mg;

Gewichtszunahme: 4.95 mg; max. Gewichtszunahme: 5.89 mg.

Tabelle 6

t (min)	0	1	2	3	5	8	11	18	
Δ G (mg)	0	0.55	0.83	1.10	1.56	1.93	2.29	2.94	
RG		0.55	0.28	0.27	0.23	0.12	0.12	0.09	0.04
t (min)	25	30	40	50	60	70	80	120	
Δ G (mg)	3.21	3.21	3.50	3.67	3.85	4.03	4.23	4.95	
RG		0.0	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.018	

Versuch Nr. 7

Korngrösse: 0.100 - 0.075 mm $\emptyset$; $\bar{\emptyset}$: 0.0875 mm;

Temperatur: 350 °C; Einwaage: 17.86 mg;

Gewichtszunahme: 5.73 mg; max. Gewichtszunahme: 5.87 mg.

Tabelle 7

t (min)	0	1	2	3	5	7	9	12	
ΔG(mg)	0	0.90	1.60	2.08	2.65	3.05	3.45	3.89	
RG		0.90	0.70	0.48	0.28	0.20	0.20	0.22	0.13
t (min)	15	22	25	30	36	40	45	50	
ΔG(mg)	4.28	5.04	5.21	5.49	5.64	5.70	5.73	5.73	
RG		0.11	0.06	0.06	0.02	0.01	0.01	0.00	

Versuch Nr. 8

Korngrösse: 0.100 - 0.075 mm $\emptyset$; $\bar{\emptyset}$: 0.0875 mm;

Temperatur: 380 °C; Einwaage: 18.40 mg;

Gewichtszunahme: 5.92 mg; max. Gewichtszunahme: 6.05 mg.

Tabelle 8

t (min)	0	1	2	3	5	7	10	12	
ΔG(mg)	0	1.30	2.13	2.76	3.55	3.95	4.50	4.74	
RG		1.30	0.83	0.63	0.40	0.20	0.16	0.12	0.15

Tabelle 8 (Fortsetzung)

t (min)	14	16	18	20	23	25	30	33
ΔG (mg)	5.05	5.29	5.44	5.66	5.77	5.84	5.92	5.92
RG		0.12	0.07	0.08	0.05	0.03	0.02	0.00

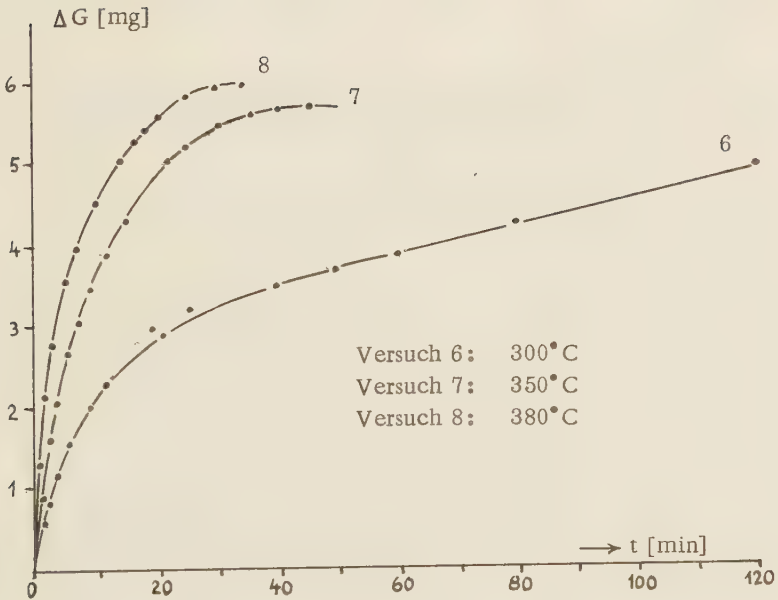


Abb. 6

Einfluss der Temperatur auf den Reaktionsverlauf

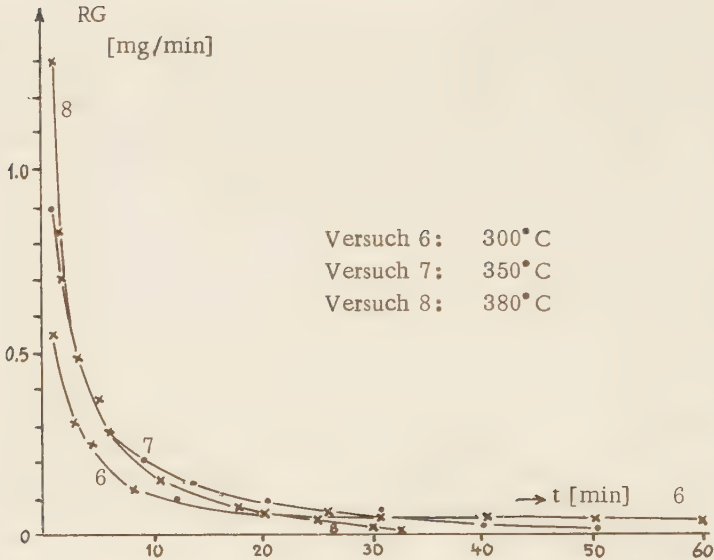


Abb. 7

Einwirkung der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit

In Abb. 6 und 7 sind die Zusammenhänge graphisch dargestellt. Aus Abb. 7 ist zu ersehen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur stark beeinflusst wird. Und zwar ist zu Beginn der Reaktion die Reaktionsgeschwindigkeit umso grösser, je höher die Versuchstemperatur ist. Dieser Unterschied wird jedoch mit zunehmender Reaktionszeit ebenfalls geringer, wenn auch nicht in dem Masse wie es beim Einfluss der Korngrösse der Fall war.

Für eine Betrachtung der hier stattfindenden Diffusionsvorgänge war eine weitere Versuchsserie notwendig, bei welcher auf eine wohldefinierte Oberfläche grösster Wert zu legen war. Zu diesem Zweck wurde Feinsilberdraht von 0.100 mm Durchmesser (Hersteller: Degussa) der Chlorierung unterworfen, da der Draht vor und nach der Reaktion auch am besten auszumessen war. Im wesentlichen wurde die erste, mit Silberfeilspänen geführte Versuchsserie hier mit Silberdraht wiederholt.

Die Einflüsse von zwei Faktoren, nämlich
eingesetzte Menge und
Temperatur

wurden nochmals kurz bestimmt, woraus sich Vergleichsmöglichkeiten zur ersten Versuchsserie boten.

Für die Untersuchung der Diffusionsvorgänge konnte nur die Serie mit Silberdraht verwendet werden, da nur diese eine definierte Oberfläche aufwies.

Im folgenden werden nun nochmals die genannten Einflüsse untersucht, hier bei Silberdraht.

Der Einfluss der Einwaage auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Versuch Nr. 9

Temperatur: 380°C; Einwaage: 28.385 mg;

Gewichtszunahme: 9.24 mg; (= 99.05% der Theorie)

max. Gewichtszunahme: 9.328 mg;

Ø vor dem Versuch: 0.1000 mm;

Ø nach dem Versuch: 0.16587 mm;

Tabelle 9

t (min)	0	1	2	3	4	5	6	7	
Δ G (mg)	0	0.28	0.51	0.74	0.92	1.11	1.32	1.48	
RG		0.28	0.23	0.23	0.18	0.18	0.21	0.16	0.16
t (min)	8	10	12	14	16	18	20	25	
Δ G (mg)	1.64	1.92	2.22	2.48	2.71	2.92	3.08	3.54	
RG		0.14	0.15	0.13	0.115	0.105	0.08	0.09	0.08
t (min)	30	35	40	50	60	70	80	90	
Δ G (mg)	3.96	4.33	4.69	5.39	5.98	6.51	7.00	7.47	
RG		0.07	0.07	0.07	0.059	0.05	0.05	0.05	0.04
t (min)	100	120	140	150	160	170	180		
Δ G (mg)	7.88	8.50	8.98	9.09	9.20	9.22	9.24		
RG		0.03	0.02	0.01	0.01	0.002	0.002		

Versuch Nr. 10

Temperatur: 380 °C; Einwaage: 8.169 mg;

Gewichtszunahme: 2.511 mg; (= 93.52% der Theorie)

max. Gewichtszunahme: 2.685 mg;

Ø vor dem Versuch: 0.1000 mm;

Ø nach dem Versuch: 0.16523 mm.

Tabelle 10

t (min)	0	1	2	3	4	5	6	7	
Δ G (mg)	0	0.05	0.12	0.19	0.25	0.30	0.35	0.41	
RG		0.054	0.066	0.07	0.065	0.044	0.055	0.054	0.044
t (min)	8	10	13	16	20	25	30	35	
Δ G (mg)	0.45	0.55	0.68	0.79	0.95	1.10	1.27	1.42	
RG		0.045	0.045	0.036	0.039	0.032	0.033	0.029	0.027
t (min)	40	50	60	70	80	100	120		
Δ G (mg)	1.56	1.79	2.00	2.17	2.32	2.50	2.511		
RG		0.024	0.021	0.017	0.015	0.009	0.001		

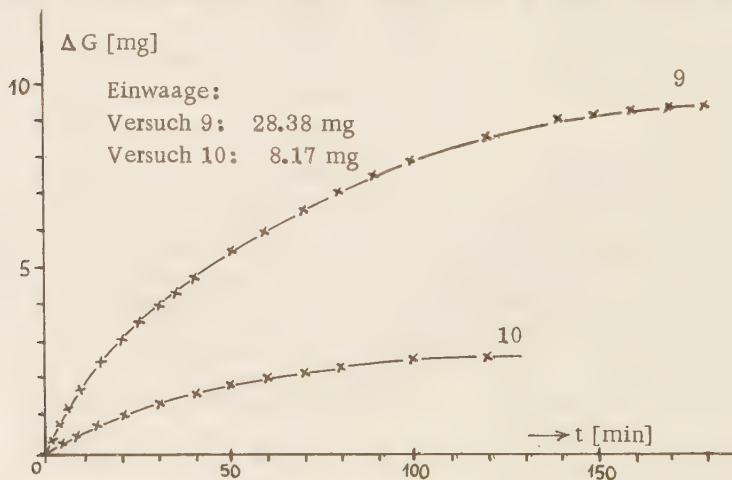


Abb. 8

Einfluss der Einwaage auf den Reaktionsverlauf

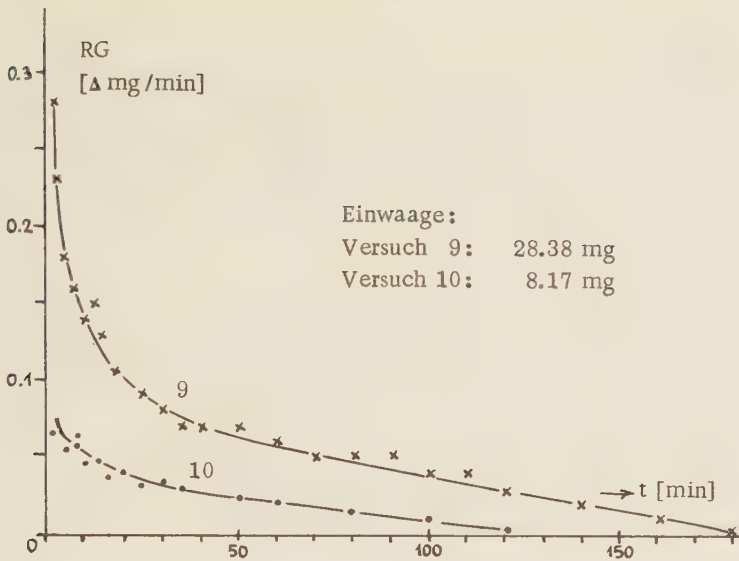


Abb. 9

Einfluss der Einwaage auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Die Abb. 8 und 9 veranschaulichen den hier gemessenen Einfluss der Einwaage auf die Reaktionsgeschwindigkeit und den Reaktionsverlauf. Im wesentlichen entsprechen die Kurven denen in Abb. 2 und 3.

Der Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Die folgende Messreihe veranschaulicht den Einfluss der Temperatur auf Verlauf und Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Chlorgas und Silberdraht.

Versuch Nr. 11

Temperatur: 425 °C; Einwaage: 29.36 mg;
Gewichtszunahme: 9.612 mg; (= 99.60% der Theorie)
max. Gewichtszunahme: 9.650 mg;
Ø vor dem Versuch: 0.1000 mm;
Ø nach dem Versuch: 0.16761 mm.

Tabelle 11

t(min)	0	1	2	3	4	5	6	7	
ΔG (mg)	0	0.331	0.623	0.897	1.190	1.462	1.658	2.140	
RG		0.331	0.292	0.274	0.293	0.272	0.196	0.241	0.275
t(min)	10	12	15	20	25	30	35	40	
ΔG (mg)	2.59	3.03	3.61	4.43	5.27	6.00	6.68	7.28	
RG		0.22	0.196	0.164	0.168	0.146	0.136	0.120	0.095
t(min)	50	65	75	85	100				
ΔG (mg)	8.23	9.30	9.50	9.57	9.61				
RG		0.071	0.020	0.007	0.003				

Versuch Nr. 12

Temperatur: 410 °C; Einwaage: 29.379 mg;

Gewichtszunahme: 9.596 mg; (= 99.38% der Theorie)

max. Gewichtszunahme: 9.655 mg;

$\varnothing$ vor dem Versuch: 0.1000 mm;

$\varnothing$ nach dem Versuch: 0.16693 mm.

Tabelle 12

t(min)	0	1	3	5	8	10	15	20	
ΔG (mg)	0	0.30	0.74	1.18	1.75	2.13	2.98	3.70	
RG		0.302	0.221	0.221	0.188	0.191	0.169	0.145	0.125
t(min)	30	35	40	50	70	80	100	105	
ΔG (mg)	4.95	5.47	5.99	6.98	8.53	9.07	9.59	9.596	
RG		0.105	0.104	0.098	0.077	0.054	0.026	0.00	

Versuch Nr. 13

Temperatur: 380 °C; Einwaage: 28.385 mg;
 Gewichtszunahme: 9.240 mg; (= 99.05% der Theorie)
 max. Gewichtszunahme: 9.328 mg;
 $\varnothing$ vor dem Versuch: 0.1000 mm;
 $\varnothing$ nach dem Versuch: 0.16587 mm.

Tabelle 13

t (min)	0	1	3	5	8	10	15	20	
Δ G (mg)	0	0.28	0.74	1.11	1.64	1.92	2.56	3.07	
RG		0.277	0.23	0.18	0.17	0.14	0.13	0.10	0.09
t (min)	25	30	35	40	50	70	80	100	
Δ G (mg)	3.53	3.95	4.32	4.67	5.38	6.49	6.98	7.85	
RG		0.08	0.07	0.07	0.07	0.06	0.05	0.04	0.03
t (min)	120	140	160	180					
Δ G (mg)	8.50	8.94	9.17	9.24					
RG		0.02	0.01	0.003					

Versuch Nr. 14

Temperatur: 350 °C; Einwaage: 28.942 mg;
 Gewichtszunahme: 7.408 mg; (= 77.9% der Theorie)
 max. Gewichtszunahme: 9.510 mg;
 $\varnothing$ vor dem Versuch: 0.1000 mm;
 $\varnothing$ nach dem Versuch: 0.15079 mm.

Tabelle 14

t (min)	0	1	3	5	8	10	15	20	
ΔG(mg)	0	0.13	0.38	0.49	0.64	0.77	1.03	1.30	
RG		0.13	0.13	0.05	0.05	0.06	0.05	0.06	0.05
t(min)	25	30	35	40	50	70	80	100	
Δ G (mg)	1.54	1.84	2.05	2.28	2.69	3.50	3.84	4.53	
RG		0.06	0.04	0.05	0.04	0.04	0.03	0.04	0.04

Tabelle 14 (Fortsetzung)

t (min)	120	140	160	180	200
ΔG (mg)	5.27	5.89	6.51	7.09	7.408
RG		0.03	0.03	0.03	0.02

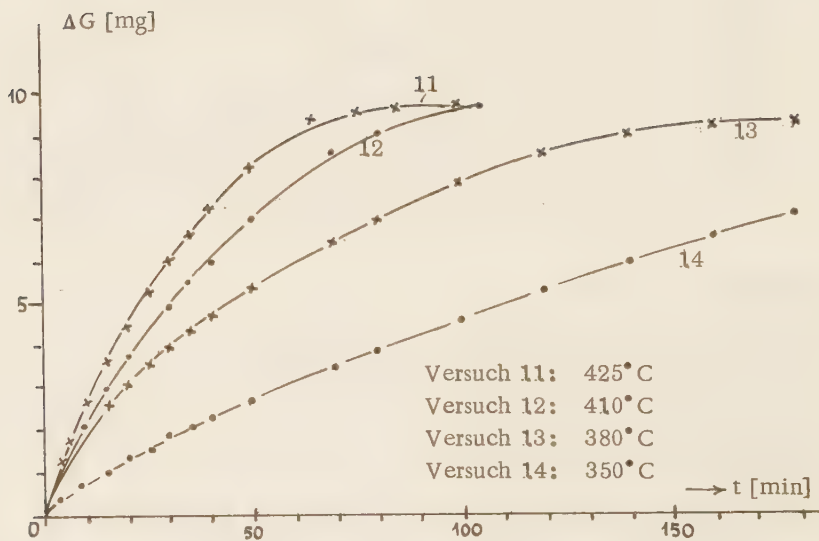


Abb. 10

Reaktionsverlauf in Abhängigkeit von der Temperatur

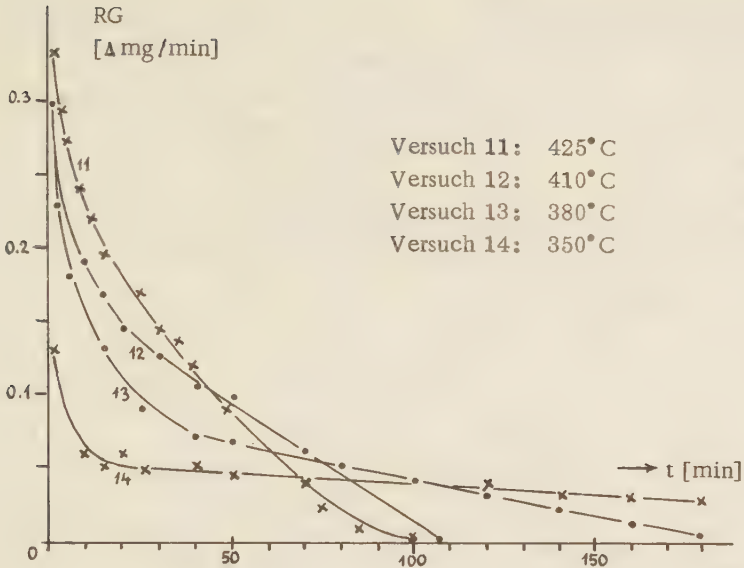


Abb. 11

Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Bestimmung der Aktivierungsenergie

Aus dem Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich die Aktivierungsenergie ermitteln.

In Abb. 12 ist die auf die Einwaage bezogene prozentuale Gewichtszunahme gegen die Zeit aufgetragen. Aus dem Diagramm werden die Werte von $\tau_{1/8}$, $\tau_{1/4}$, $\tau_{1/2}$ und $\tau_{3/4}$ zur Berechnung der Aktivierungsenergie entnommen.

Tabelle 15

Temp. °C	$1/T$	$\tau_{1/8}$	$\lg \tau_{1/8}$	$\tau_{1/4}$	$\lg \tau_{1/4}$	Versuch Nr.
425	0.0014326	4.0	0.6021	9.0	0.9542	11
410	0.0014641	5.3	0.7243	11.7	1.0682	12
380	0.0015313	7.5	0.8751	17.3	1.2380	13
350	0.0016051	18.0	1.2553	42.0	1.6232	14

Fortsetzung von Tabelle 15

Temp. °C	$\tau_{1/2}$	$\lg \tau_{1/2}$	$\tau_{3/4}$	$\lg \tau_{3/4}$	Versuch Nr.
425	22.5	1.3522	39.5	1.5966	11
410	29.0	1.4624	53.0	1.7243	12
380	50.0	1.6990	108.0	2.0334	13
350	107.0	2.0294	186.5	2.2707	14

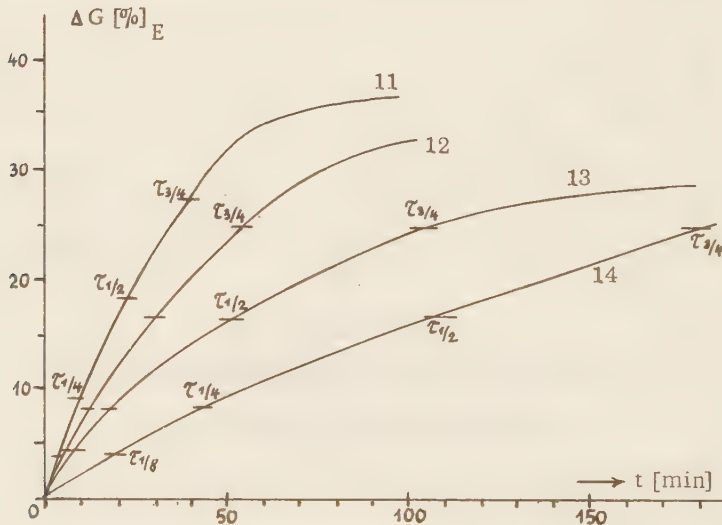


Abb. 12 Halbwertszeiten

$$q \text{ bei } \tau_{1/8} : \quad \text{tg } \alpha = \frac{0.6532}{0.0001725} = 3786; \quad \text{tg } \alpha = q/2.3 R;$$

$$q = 3786 \cdot 2.3 \cdot 1.98 = 17243 \text{ (cal/Mol)}$$

$$q = \underline{17.24 \text{ (kcal/Mol)}}$$

$$q \text{ bei } \tau_{1/4} : \quad \text{tg } \alpha = \frac{0.6690}{0.0001725} = 3878;$$

$$q = \underline{17.66 \text{ (kcal/Mol)}}$$

$$q \text{ bei } \tau_{1/2} : \quad \operatorname{tg} \alpha = \frac{0.6894}{0.0001725} = 3997;$$

$$q = 18.20 \text{ (kcal/Mol)}$$

$$q \text{ bei } \tau_{3/4} : \quad \operatorname{tg} \alpha = \frac{0.6741}{0.0001725} = 3907;$$

$$q = 17.79 \text{ (kcal/Mol)}$$

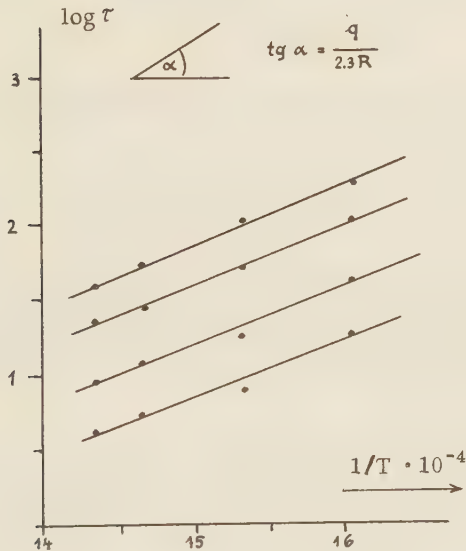


Abb. 13 Aktivierungsenergie

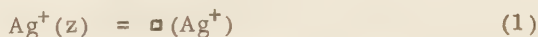
Diskussion

Theorie der Chlorierung von Silber

Wie C. TUBANDT (Lit. 15) u. C. WAGNER (Lit. 13) feststellen konnten, zeigt AgCl im Temperaturbereich von 300 - 400°C eine überwiegende Kationenleitfähigkeit und zwar auch bei Gegenwart von überschüssigem Halogen. Erst bei niedrigeren Temperaturen tritt die Ionenleitung zugunsten der Elektronenleitung zurück.

Im Bereich von 300 - 400°C sind also in den Silberhalogeniden überwiegend die Silberionen im Sinne des Fehlordnungsmodelles von FRENKEL fehlgeordnet. Dabei hat eine von der Temperatur abhängige Anzahl von Silberionen die

Gitterplätze verlassen und sich auf Zwischengitterplätze begeben. Es entsteht dabei ein Gleichgewicht zwischen den Kationen auf Zwischengitterplätzen $[Ag^+(z)]$ und den Silberionenleerstellen im Gitter $[\square(Ag^+)]$, was durch folgende Mengengleichung ausgedrückt werden kann:



Für das Gleichgewicht mit den Silberionen auf Gitterplätzen $(Ag^+(g))$ ergibt sich:



Die Massenwirkungsbedingung ergibt für das Ionenfehlordnungsprodukt im Silberhalogenid dementsprechend:

$$x_{Ag^+(z)} \cdot x_{\square(Ag^+)} = K \quad (3)$$

Die Bedingungen wie sie Gleichung (3) ausdrückt, gelten jedoch nur für einen stöchiometrisch zusammengesetzten Silberhalogenidkristall. Wie aus der Abhängigkeit der Chlorierungsgeschwindigkeit von Silber vom Chlorpartialdruck mittelbar hervorgeht, besitzt Silberchlorid in einer Chloratmosphäre einen kleinen Überschuss an Chlor.

Dies kann man so deuten, dass unter den genannten Temperaturbedingungen Chlor an Silberchlorid chemisorbiert wird. Dabei wird eine Chlormolekel beim Auftreffen auf die AgCl-Oberfläche in Atome gespalten unter gleichzeitiger Aufnahme von zwei Elektronen aus dem Gitter, so dass nun zwei einfach negativ geladene Chlorionen vorliegen:



Das Symbol $[\square(e^-)]$ bedeutet eine Elektronendefektstelle, die hier wohl in nicht zu grosser Entfernung vom chemisorbierten Chlorion auftritt. Diese Elektronendefektstellen können als Ag^{++} oder auch als $Cl_{(\text{neutral})}$ gedeutet werden. Für den nun folgenden Schritt ergeben sich zwei Möglichkeiten, doch führen beide zu demselben Ziel, nämlich dem Aufbau eines nach aussen erweiterten AgCl-Gitters.

- 1) Als Folgereaktion von (4) kann ein dem chemisorbierten Chlor benachbartes Silberion seinen Gitterplatz verlassen und zum chemisorbierten Chlorion springen. Das hat eine neue Silberionenleerstelle im Gitter und ein neues AgCl-Molekel an der Oberfläche zur Folge:



- 2) Es kann aber auch ein dem chemisorbierten Chlorion nächstbenachbartes Silberion auf einem Zwischengitterplatz $\text{Ag}^+(\text{z})$ sich mit dem chemisorbierten Chlorion zu einem neuen AgCl-Gitterbaustein verbinden:

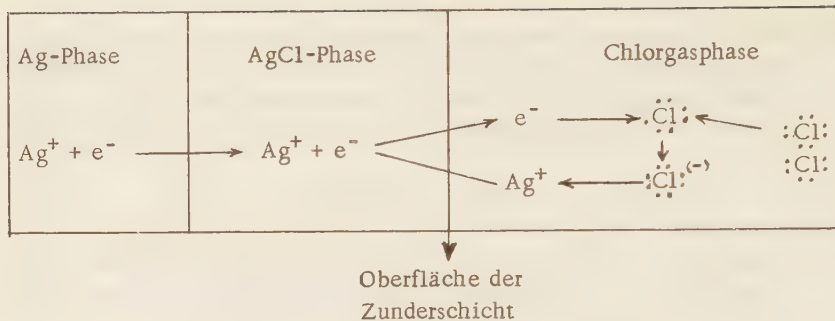


Aus Gleichung (2) geht aber hervor, dass zwischen den Silberionen auf Gitterplätzen einerseits und den Silberionen auf Zwischengitterplätzen und Silberionenfehlstellen andererseits ein Gleichgewichtszustand besteht.

Ein Silberion, das den ursprünglichen Verband des AgCl-Gitters verlässt, um mit dem chemisorbierten Chlorion zu reagieren, wird also eine neue Gleichgewichtseinstellung gemäss Gleichung (2) zur Folge haben, gleichviel ob das abgewanderte Silberion nun aus einem Gitterplatz oder einem Zwischengitterplatz stammt.

Bei einer reinen AgCl-Phase in einer Chloratmosphäre wird diese Adsorption von Chlorionen an der Oberfläche und der Neuaufbau eines AgCl-Gitters gemäss den angeführten Vorstellungen selbstverständlich sehr begrenzt sein. Anders liegen jedoch die Verhältnisse, wenn Silber chloriert wird, wie dies bei den Versuchen der Fall war.

Hier besteht die Möglichkeit, dass Ag-Atome Elektronen abgeben, um die Elektronendefektstellen aufzufüllen, die durch die Ionisation der Chlormolekeln an der AgCl-Oberfläche entstehen. Dabei werden die Ag-Atome nun ihrerseits zu Silberionen, die damit in den Gitterverband des Silberchlorids eintreten können. Es wird also, solange überhaupt noch eine Silberphase vorhanden ist, stets ein gewisser Nachschub an Silberkationen in das AgCl-System stattfinden, so dass nun eine mehr oder weniger einseitige Reaktion in der Richtung auf das gasförmig einwirkende Chlor eintritt.



Dieser Vorgang läuft damit so lange in der Richtung Ag-Phase $\rightarrow$ Chlor-Gasphase, bis die Ag-Phase restlos abgebaut ist.

Der Effekt der Emission negativer elektrischer Ladungen im Hochvakuum, der von W. GEIGER (Lit. 16) für Alkalimetalle und von PAPROTH, RATHJE u. STRANSKI für Silber bei der Einwirkung von Halogen gemessen wurde, wird von W. GEIGER auf Grund der Versuchsergebnisse mit einer raschen Diffusion der Metallkationen durch die Zunderschicht hindurch an die Oberfläche erklärt. Würde der entscheidende Schritt bei der Halogenierung der Alkalimetalle und des Silbers die Wanderung von Halogenmolekeln oder auch Halogenatomen durch die Zunderschicht zum Metall sein, dann könnte in diesen Fällen keine derartige Emission negativer elektrischer Ladungen auftreten.

Einen grundlegenden Beweis für eine Kationenbeweglichkeit im AgCl-System konnte TUBANDT mit der Bestimmung der Überföhrungszahl liefern. Demzufolge beträgt die Überföhrungszahl der Silberkationen im Silberchlorid, im Temperaturbereich zwischen 20° und 350°C 1.00, während die der Anionen unter 0.00 liegt (Lit. 17).

Von den zahlreichen Versuchen zur Klärung der Diffusionsvorgänge in den Silberhalogeniden, sei hier noch ein von J. TELTOW durchgeführter Versuch genannt. Der Autor (Lit. 18) konnte in einem System Ag/AgBr, bei einem Temperaturgefälle von 100°C, nach zwei Tagen eindeutig eine Diffusion des Silbers durch das Silberbromid hindurch zum kälteren Teil des Systems feststellen.

Bei diesem Versuch besteht nun allerdings ein Temperaturgefälle, das hier auch für die Wanderung des Silbers verantwortlich gemacht wird. Bei der Chlorierung von Silberdraht ist kein derartiges Temperaturgefälle vorhanden, doch könnte hier die Ursache der Silberwanderung durch den Potentialunterschied der beiden Partner erklärt werden.

Ein etwas überraschendes Ergebnis zeigt der folgende Versuch, bei dem ein Silberdraht in eine AgCl-Schmelze getaucht und anschliessend röntgenographisch untersucht wird. Es zeigt sich zunächst, wie auch zu erwarten ist, eine reflektierende AgCl-Oberfläche. Nun wird die gleiche Probe 30 Minuten ohne Chlor bei 425°C an der Luft getempert und wieder röntgenographisch untersucht. Bei der Auswertung des Diagrammes zeigt es sich, dass nun neben 9 AgCl-Linien noch die vollständige Zahl von 6 Ag-Linien erscheint. Dieses Ergebnis kann nur so gedeutet werden, dass hier das Silber durch die AgCl-Schicht an die Oberfläche des Drahtes wanderte, obwohl hier überhaupt keine verständliche Ursache für diese Wanderung vorhanden ist.

Versuch Nr. 15

Ø des Ag-Drahtes : 0.01000 cm:

Ø des Ag-Drahtes mit AgCl-Überzug: 0.010606 cm:

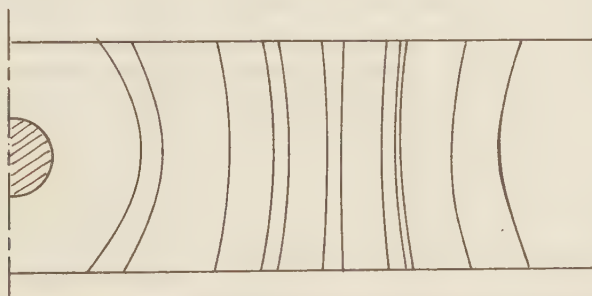


Abb. 14 Debye-Scherrer-Aufnahme des Ag-Drahtes mit AgCl-Überzug

Nr. der Linie	1	2	3	4	5	6
Intensität	st	st	st	m	st	ss
Ø (mm)	35.4	40.8	59.5	70.6	74.4	84.0
Substanz	AgCl	AgCl	AgCl	AgCl	AgCl	Ag
Nr. der Linie	7	8	9	10	11	12
Intensität	s	s	st	ss	st	st
Ø (mm)	88.5	98.9	102.4	103.3	117.3	129.9
Substanz	AgCl	AgCl	AgCl	Ag	AgCl	AgCl

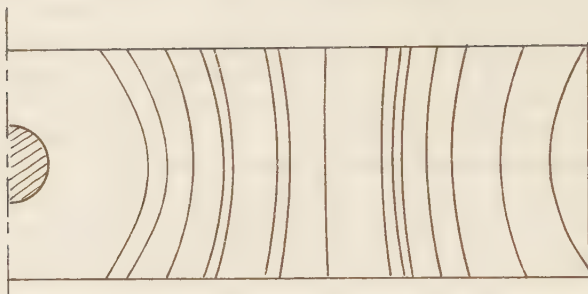


Abb. 15 Aufnahme derselben Probe nach 30 Min. Tempern
bei 425°C an der Luft, ohne Chlor

Nr. der Linie	1	2	3	4	5	6
Intensität	st	s	m	m	st	m
Ø (mm)	35.3	40.8	48.3	56.5	58.9	70.6
Substanz	AgCl	AgCl	Ag	Ag	AgCl	AgCl
Nr. der Linie	7	8	9	10	11	12
Intensität	st	st	ss	m	st	m
Ø (mm)	74.3	83.9	98.7	102.2	103.3	110.1
Substanz	AgCl	Ag	AgCl	AgCl	Ag	Ag
Nr. der Linie	13	14	15			
Intensität	st	ss	st			
Ø (mm)	117.1	129.6	142.3			
Substanz	AgCl	AgCl	Ag			

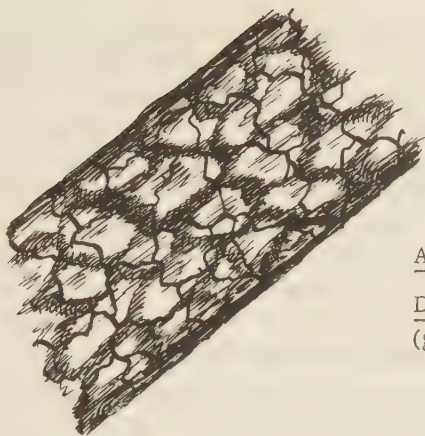


Abb. 16

Drahtoberfläche von Versuch 15
(gezeichnet) 320fach vergrößert

Es besteht aller Grund zu der Annahme, dass bei der Chlorierung von Silber Silberkationen durch die Zunderschicht diffundieren um an der Oberfläche mit Chlor zu neuem Silberchlorid zu reagieren. Bei genügend langer Versuchszeit wird somit Silber (in diesem Falle Feilspäne und Draht) durch eine Chloratmosphäre vollständig in Silberchlorid übergeführt.

Die mikroskopische Untersuchung der Drahtoberfläche zeigt bei beiden Proben ein gleiches Bild. Die grobfleckige, silbrige Fläche zeigt, nach dem Tempern, Risse in der Oberfläche, die auf die rasche Abkühlung der Proben zurückzuführen sein dürften. Es soll hier noch erwähnt werden, dass eine längere Eintauchzeit des Silberdrahtes in die AgCl -Schmelze das oberflächliche Bild nicht verändert.

Über die Diffusion von Silber durch Silberchlorid bei den Versuchen mit Silberdraht

Bei der Chlorierung von Silberdraht, wie dies in den Versuchen 9 bis 14 der Fall ist, kann man, unter Zugrundelegung einer reinen Kationenbeweglichkeit, zunächst annehmen, dass im Inneren des chlorierten Silberdrahtes ein dem ursprünglichen Volumen des Drahtes mehr oder weniger entsprechender Hohlraum entsteht. Die Versuche zeigen jedoch, dass eine dieser Theorie entsprechende Hohlraumbildung nicht eintritt. Es entsteht nun die Frage, wie die gefundenen Versuchsergebnisse mit der Theorie einer reinen Kationenbeweglichkeit in Einklang zu bringen sind.

Eine Chlorionenbeweglichkeit kann im Silberchlorid nach den bisherigen Feststellungen als ausgeschlossen gelten. Eine Diffusion von ungeladenen Chlor-

atomen oder Chlormolekeln erscheint, ebenso wie eine von BERNAL (Lit. 19) und ZENER (Lit. 20) diskutierte Platzwechselreaktion von Gitterbausteinen, in diesem Fall aus geometrischen und energetischen Gründen, sehr unwahrscheinlich (siehe auch HAUFFE, Reaktionen in und an festen Stoffen). Eine Diffusion von Chlor durch Poren und Risse der Zunderschicht dürfte ebenfalls ausgeschlossen sein, da die Zunderschicht sich als sehr kompakt erwies und das entstehende Silberchlorid überdies ein 2.5mal grösseres Volumen hat als das umgesetzte Silber. Dies lässt sich aus dem Molvolumen berechnen, wenn man annimmt, dass die Dichte des Silberchlorids bei 300 - 400 °C nicht merklich von der bei Raumtemperatur abweicht. Diese Voraussetzung macht auch C. WAGNER (Lit. 13) und kommt dabei zu guten Ergebnissen bezüglich der Anlaufkonstanten.

Zu demselben Wert von 2.5 kommt man auch, wenn man die Gitterkonstanten zugrunde legt.

Silber hat ein kubisch flächenzentriertes Gitter (kubisch dichteste Kugelpackung) vom Typ A1 mit einer Gitterkonstanten $a = 4.08$, Silberchlorid vom Typ B 1 (Steinsalztyp) hat eine Gitterkonstante $a = 5.54$.

Bei Berechnung des Elementarwürfels ergibt sich ebenfalls für Silberchlorid ein 2.5mal grösseres Volumen als für Silber. Durch das Abdiffundieren des Silbers durch das Silberchlorid hindurch, wird im Inneren des Drahtes eine Verarmung an Silber eintreten, die bei vollständiger Chlorierung zu einem totalen Fehlen von Silber im Kern des Drahtes führen muss. Wie schon erwähnt, wäre es nun denkbar, dass durch das Abwandern des Silbers aus dem Inneren des sich nach aussen erweiternden Drahtes im Kern des Drahtes ein Hohlraum entsteht, dessen Volumen gleich dem des ursprünglichen Silberdrahtes ist.

Um diese Möglichkeit entscheiden zu können, ist es notwendig, das dem Chlorierungszustand des Silberdrahtes entsprechende Volumen zu bestimmen.

Da der Silberdraht vor und nach der Reaktion mikroskopisch ausgemessen werden kann, bezieht sich zweckmässigerweise die Berechnung auf den Durchmesser bzw. Radius.

Fall I

Es wird hier zunächst der Fall berechnet, dass das AgCl nur nach aussen aufwächst und ein Hohlraum vom Durchmesser des ursprünglichen Drahtes bleibt. Für den Draht gelten die Zylinder-Formeln:

$$\begin{array}{ll} \text{Oberfläche:} & 2 \cdot \pi \cdot (r + l) \\ \text{Mantel} & : 2 \cdot \pi \cdot l \\ \text{Volumen} & : r^2 \cdot \pi \cdot l \end{array}$$

wobei r = Radius und l = Länge des Ag-Drahtes bedeuten.

Die genaue Länge des verwendeten Drahtstückes lässt sich errechnen, denn es ist:

$$\text{Einwaage (x)} = r^2 \cdot \pi \cdot \varrho_{\text{Ag}} l;$$

Da r , π , ϱ_{Ag} und x gegeben sind, so ist

$$l = \frac{x}{r^2 \cdot \pi \cdot \varrho_{\text{Ag}}} ;$$

Das Silber wird auch an den Stirnseiten des Drahtes $r^2 \pi$ mit Chlor reagieren, und es wird somit ausser dem Dickenwachstum noch ein Längenwachstum auftreten. In der hier durchgeführten Berechnung wird dieses Längenwachstum vernachlässigt, was hinsichtlich der verschiedenen Grössenordnung gegenüber dem Dickenwachstum vertretbar ist.

35.46 mg Cl_2 reagieren mit 107.88 mg Ag zu 143.34 mg AgCl .

Dann reagieren a mg Chlor mit z mg Silber.

Bei der Gewichtszunahme von a mg werden also z mg Silber verbraucht. Das hier noch verbleibende Silber beträgt demnach:

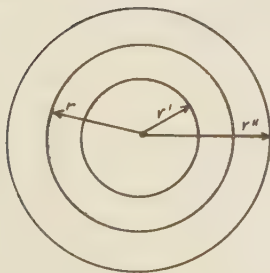
$$x - z = w \quad [\text{mg}] ;$$

$$x = r^2 \cdot \pi \cdot l \cdot \varrho_{\text{Ag}} ;$$

$$w = r'^2 \cdot \pi \cdot l \cdot \varrho_{\text{Ag}} ;$$

$$x - w = z = r^2 \cdot \pi \cdot l \cdot \varrho_{\text{Ag}} - r'^2 \cdot \pi \cdot l \cdot \varrho_{\text{Ag}}$$

$$z = \pi \cdot l \cdot \varrho_{\text{Ag}} \cdot (r^2 - r'^2) ;$$



$$r^2 - r'^2 = \frac{z}{l \cdot \pi \cdot \varrho_{\text{Ag}}}$$

$$r'^2 = r^2 - \frac{z}{l \cdot \pi \cdot \varrho_{\text{Ag}}}$$

$$r' = \sqrt{r^2 - \frac{z}{l \cdot \pi \cdot \varrho_{\text{Ag}}}}$$

Wie aus der vorstehenden Abbildung zu sehen ist, bedeutet r den Radius des ursprünglichen Silberdrahtes vor der Reaktion, r' den Radius des kleiner gewordenen Silberdrahtes und r'' den Radius des gesamten Silber-Silberchloriddrahtes.

Der noch verbleibende Silberkern hat das Volumen $r'^2 \cdot \pi \cdot l$. Das Ag-Volumen $(r^2 \cdot \pi \cdot l - r'^2 \cdot \pi \cdot l)$ wird also umgesetzt zu Silberchlorid.

Wie vorher dargelegt, ist aber das entstehende Volumen AgCl 2.505mal so gross als das entsprechende Volumen Silber. Also ist das Gesamtvolumen AgCl nach der Gewichtszunahme

$$\Delta G: (\text{wobei } \Delta G = a \text{ [mg]})$$

$$(r^2 \cdot \pi \cdot l - r'^2 \cdot \pi \cdot l) \cdot 2.505.$$

Das Gesamtvolumen des Drahtes (nach ΔG) ist:

$$r^2 \cdot \pi \cdot l + (r^2 \cdot \pi \cdot l - r'^2 \cdot \pi \cdot l) \cdot 2.505 = r''^2 \cdot \pi \cdot l;$$

$$r''^2 = \frac{\pi \cdot l \cdot (r^2 + 2.505 r^2 - 2.505 r'^2)}{\pi \cdot l}$$

$$r'' = \sqrt{3.505 r^2 - 2.505 r'^2},$$

woraus sich r'' ermitteln lässt.

y ist die Schichtdicke des entstehenden Silberchlorids, also

$$y = r'' - r;$$

Fall II.

Als zweiter Extremfall ergibt sich noch die Möglichkeit, dass sich der entstehende Mantel von AgCl dicht um den kleiner werdenden Kern von Silber legt, so dass sich kein Hohlraum ausbildet.

Der Ausdruck

$$r' = \sqrt{r^2 - \frac{z}{1 \cdot \pi \cdot \rho_{\text{Ag}}}}$$

bleibt auch für diesen Fall gültig.

Hier ist dann das Gesamtvolumen des Drahtes nach ΔG :

$$r'^2 \cdot \pi \cdot l + (r^2 \cdot \pi \cdot l - r'^2 \cdot \pi \cdot l) \cdot 2,505 = r''^2 \cdot \pi \cdot l ;$$

$$r''^2 = 2,505 r^2 - 1,505 r'^2$$

$$r'' = \sqrt{2,505 r^2 - 1,505 r'^2}$$

$$y = r'' - r' ;$$

Es soll nun untersucht werden, wie die in den Versuchen 10 bis 14 gefundenen Radien mit den theoretisch ermittelten übereinstimmen.

Tabelle 16

Versuch Nr.	r'' ber. für kein Hohlraum	r'' ber. für Hohlraum	r'' experimentell gefunden	Temp. °C
11	0.07911 mm	0.09351 mm	0.08380 mm	425
12	0.07905 mm	0.09344 mm	0.08346 mm	410
13	0.07897 mm	0.09335 mm	0.08293 mm	380
14	0.07374 mm	0.08595 mm	0.07539 mm	350

r ist bei allen Versuchen gleich = 0.0500 mm.

Tabelle 17

Temp. °C	Versuch Nr.	Abweichung von r'' (exp. gef.) von				Einwaage mg
		r'' ber. für <u>kein</u> Hohlraum		r'' ber. für Hohlraum		
		mm	%	mm	%	
425	11	0.00469	32.5	- 0.00971	67.4	29.360
410	12	0.00441	30.6	- 0.00998	69.3	29.379
380	13	0.00396	27.5	- 0.01042	72.4	28.385
350	14	0.00165	13.5	- 0.01055	86.4	28.942

Wie aus Tabelle 16 ersichtlich ist, werden keine der beiden Bedingungen für r'' erfüllt. Es kann also im Innern des chlorierten Silberdrahtes nur eine sehr geringe Leerstellenbildung eingetreten sein.

Die dabei auftretenden Abweichungen der Werte r'' (experimentell gefunden) von den berechneten Werten r'' (kein Hohlraum) und r'' (Hohlraum) gibt Tabelle 17 wieder.

Bei den in den Tabellen 16 und 17 verwendeten Werten für r'' (gef.) handelt es sich um die mikroskopisch ausgemessenen Grössen nach jeweiligem Abbruch der Reaktion, also nach Beendigung der Chlorierung (und damit der Gewichtszunahme). Über die Abweichungen der Werte r'' (gef.) von den theoretischen Werten für a) Hohlraum und b) kein Hohlraum während der Reaktion, können aus diesen Messungen keine Aussagen gemacht werden.

Da die Kenntnis dieser Abweichungen jedoch für die weitere Auswertung des Reaktionsgeschehens notwendig ist, müssen einige Reaktionen nochmals schrittweise wiederholt werden. Hier sei nur ein weiterer Versuch angeführt, und zwar die Wiederholung des Versuches Nr. 10 bei 380°C in stufenhafter Auswertung.

Versuch Nr. 10/I

Reaktionszeit: 10 Min.	Länge: 9.909 cm
Umsatz: 20.34%	Einwaage: 8.170 mg
Gewichtszunahme: 0.546 mg; max. Gewichtszunahme: 2.685 mg	
$r = 0.0500$ mm	r'' (gef.): 0.05912 mm
r'' berechnet für kein Hohlraum:	0.05767 mm
r'' berechnet für Hohlraum:	0.06225 mm

Versuch Nr. 10/II

Reaktionszeit: 25 Min.	Länge: 9.893 cm
Umsatz: 41.33%	Einwaage: 8.157 mg
Gewichtszunahme: 1.108 mg; max. Gewichtszunahme: 2.681 mg	
$r = 0.0500$ mm	r'' (gef.): 0.06682 mm
r'' berechnet für kein Hohlraum:	0.06391 mm
r'' berechnet für Hohlraum:	0.07165 mm

Versuch Nr. 10/III

Reaktionszeit: 50 Min.	Länge: 9.995 cm
Umsatz: 66.31%	Einwaage: 8.241 mg
Gewichtszunahme: 1.796 mg; max. Gewichtszunahme: 2.709 mg	
$r = 0.0500$ mm	r'' (gef.): 0.07632 mm
r'' berechnet für kein Hohlraum:	0.07165 mm
r'' berechnet für Hohlraum:	0.08293 mm

Versuch Nr. 10/IV

Reaktionszeit: 75 Min	Länge: 10.045 cm
Umsatz: 82.65%	Einwaage: 8.282 mg
Gewichtszunahme: 2.249 mg; $m_{\max}$ Gewichtszunahme: 2.722 mg	
$r = 0.0500$ mm	r'' (gef.): 0.08035 mm
r'' berechnet für kein Hohlraum:	0.07573 mm
r'' berechnet für Hohlraum:	0.08812 mm

Versuch Nr. 10/V

Reaktionszeit: 95 Min.	Länge: 9.888 cm
Umsatz: 92.68%	Einwaage: 8.153 mg
Gewichtszunahme: 2.483 mg; $m_{\max}$ Gewichtszunahme: 2.679 mg	
$r = 0.0500$ mm	r'' (gef.): 0.08194 mm
r'' berechnet für kein Hohlraum:	0.07750 mm
r'' berechnet für Hohlraum:	0.09085 mm

Versuch Nr. 10/VI

Reaktionszeit: 120 Min.	Länge: 9.909 cm
Umsatz: 93.51%	Einwaage: 8.169 mg
Gewichtszunahme: 2.511 mg; $m_{\max}$ Gewichtszunahme: 2.685 mg	
$r = 0.0500$ mm	r'' (gef.): 0.08261 mm
r'' berechnet für kein Hohlraum:	0.07766 mm
r'' berechnet für Hohlraum:	0.09147 mm

In Abb. 17 sind die entsprechenden Werte für r'' eingetragen. Man kann klar erkennen, dass die gefundenen Werte von r'' dem selben Wachstumsge-
setz folgen wie die theoretisch ermittelten Werte. Das Diagramm zeigt gleich-
zeitig auch noch die entsprechende Abnahme des Radius r' des Silberkerns.
Mit Hilfe dieser Feststellung ist es nun möglich, die genauen Werte von y ,
 r' und r'' zu bestimmen.

In analoger Weise werden auch die Versuche Nr. 11 bis 14 stufenweise
wiederholt und ausgewertet. Die hieraus erhaltenen Werte sind in den folgenden
Tabellen 18 bis 21 angegeben.

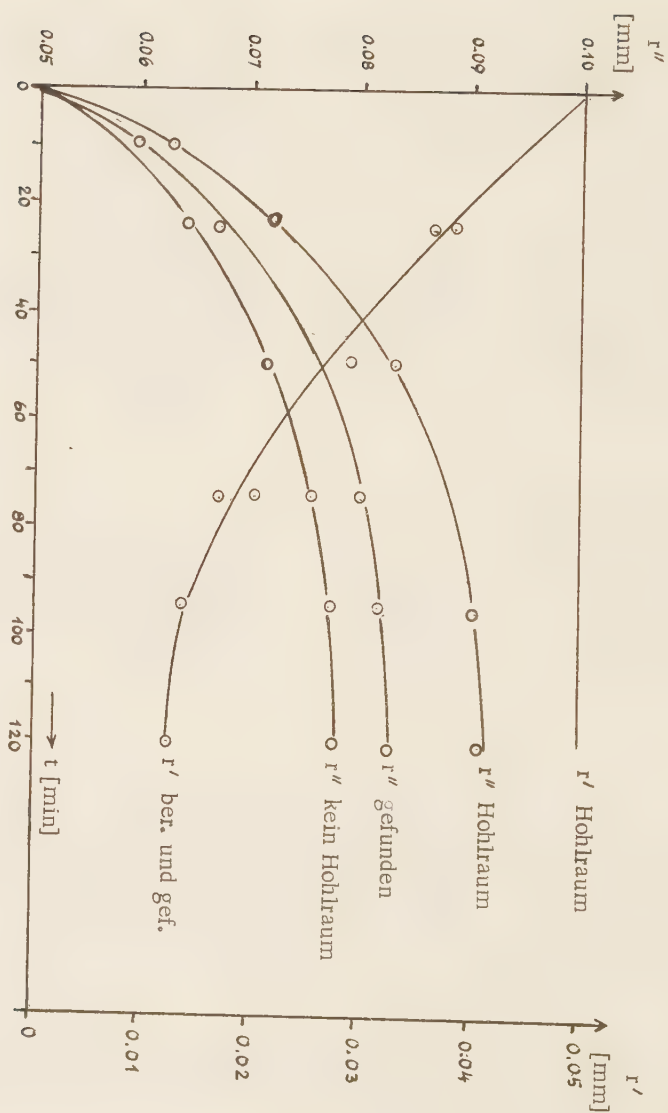


Abb. 17

Zunahme von r'' und Abnahme von r' für die Versuche 10/I - VI

Tabelle 18 Versuch Nr. 11/425 °C

Min.	G (mg)	r' (mm)	r'' (mm)	scheinbare y I (mm)	y II ohne Hohlräume (mm)
1	0.331	0.04913	0.05140	0.00227	0.00216
3	0.897	0.04761	0.05400	0.00639	0.00579
5	1.463	0.04605	0.05621	0.01015	0.00939
8	2.145	0.04409	0.05930	0.01521	0.01369
10	2.594	0.04276	0.06100	0.01824	0.01652
15	3.607	0.03956	0.06500	0.02544	0.02299
20	4.445	0.03673	0.06840	0.03167	0.02837
25	5.265	0.03371	0.07130	0.03759	0.03380
30	6.006	0.03072	0.07370	0.04298	0.03891
35	6.668	0.02780	0.07560	0.04780	0.04367
40	7.272	0.02482	0.07730	0.05248	0.04828
50	8.228	0.01921	0.07980	0.06059	0.05641
70	9.416	0.00781	0.08260	0.07479	0.07081
80	9.515	0.00592	0.08330	0.07738	0.07295
100	9.612	0.00316	0.08380	0.08064	0.07594

Tabelle 19 Versuch Nr. 12/410 °C

Min.	G (mg)	r' (mm)	r'' (mm)	scheinbare y I (mm)	y II ohne Hohlräume (mm)
1	0.302	0.04921	0.05150	0.00229	0.00196
3	0.744	0.04803	0.05350	0.00547	0.00480
5	1.187	0.04682	0.05540	0.00858	0.00763
8	1.751	0.04524	0.05775	0.01251	0.01119
10	2.133	0.04414	0.05900	0.01486	0.01360
15	2.978	0.04158	0.06250	0.02092	0.01895
20	3.702	0.03926	0.06535	0.02610	0.02356
25	4.366	0.03701	0.06480	0.02779	0.02784
30	4.949	0.03491	0.06660	0.03169	0.03168
35	5.473	0.03291	0.07200	0.03909	0.03520
40	5.995	0.03079	0.07400	0.04321	0.03879
50	6.980	0.02632	0.07700	0.05068	0.04598
70	8.531	0.01707	0.08115	0.06408	0.05932
80	9.074	0.01229	0.08250	0.07021	0.06546
100	9.596	0.00412	0.08346	0.07934	0.07491

Tabelle 20 Versuch Nr. 13/380°C

Min.	G (mg)	r' (mm)	r'' (mm)	scheinbare y I (mm)	y II ohne Hohlräume (mm)
1	0.277	0.04925	0.05135	0.00230	0.00186
3	0.739	0.04797	0.05320	0.00523	0.00493
5	1.109	0.04694	0.05500	0.00806	0.00736
8	1.640	0.04539	0.05700	0.01161	0.00905
10	1.918	0.04457	0.05849	0.01392	0.01266
15	2.564	0.04258	0.06100	0.01842	0.01690
20	3.073	0.04095	0.06323	0.02228	0.02024
25	3.534	0.03941	0.06500	0.02559	0.02328
30	3.950	0.03797	0.06665	0.02868	0.02605
35	4.319	0.03664	0.06820	0.03156	0.02852
40	4.667	0.03534	0.06950	0.03416	0.03090
50	5.383	0.03252	0.07215	0.03963	0.03587
70	6.491	0.02758	0.07623	0.04865	0.04402
80	6.976	0.02511	0.07760	0.05249	0.04784
100	7.854	0.01988	0.08000	0.06012	0.05548
120	8.500	0.01491	0.08168	0.06677	0.06214
140	8.940	0.01022	0.08280	0.07258	0.06798
160	9.170	0.00652	0.08290	0.07638	0.07228
180	9.240	0.00490	0.08293	0.07803	0.07407

Tabelle 21 Versuch Nr. 14/350 °C

Min.	G (mg)	r' (mm)	r'' (mm)	scheinbare y I (mm)	y II ohne Hohlräume (mm)
1	0.128	0.04966	0.05050	0.00084	0.00085
3	0.385	0.04898	0.05125	0.00227	0.00252
5	0.491	0.04869	0.05180	0.00311	0.00323
8	0.641	0.04828	0.05285	0.00457	0.00420
10	0.769	0.04794	0.05340	0.00546	0.00502
15	1.025	0.04722	0.05475	0.00753	0.00671
20	1.302	0.04645	0.05593	0.00948	0.00848
25	1.537	0.04578	0.05705	0.01127	0.00999
30	1.836	0.04492	0.05815	0.01323	0.01190
35	2.050	0.04428	0.05915	0.01487	0.01329
40	2.285	0.04358	0.06000	0.01642	0.01479
50	2.690	0.04234	0.06185	0.01951	0.01739
70	3.501	0.03975	0.06500	0.02525	0.02261
80	3.843	0.03860	0.06625	0.02766	0.02485
100	4.526	0.03619	0.06925	0.03306	0.02936
120	5.274	0.03337	0.07185	0.03848	0.03439
140	5.896	0.03084	0.07400	0.04316	0.03872
160	6.512	0.02808	0.07560	0.04752	0.04321

In der folgenden Tabelle sind die für die Versuche 11 bis 14 berechneten Hohlräume zusammengestellt. Die Werte in Spalte 4 (Umsatz) beziehen sich auf die maximale Gewichtszunahme = 100%.

Tabelle 22

Versuch Nr.	Temp. °C	Reaktions- zeit (Min.)	Umsatz %	theoretisch berechnete Hohlräume in mm ³ , reduziert auf eine Silberdrahtlänge von 1 cm
11	425	100	99.60	0.1471
12	410	100	99.38	0.1386
13	380	180	99.05	0.1246
14	350	200	77.90	0.0516

Es ist hier auch von Interesse, wie die Dickenzunahme des Drahtes und der daraus ermittelte Zuwachs der Silberchlorid-Schichtdicke y mit der Zeit verläuft. Unter Berücksichtigung der Hohlraumbildung, ergeben sich, wie bereits in den Tabellen 18 bis 21 gezeigt, für die Silberchlorid-Schichtdicke y zweierlei Werte, nämlich

y (scheinbar), definiert zu $y = r'' - r'$ und

y (ohne Hohlräume), ermittelt aus der Gewichtszunahme.

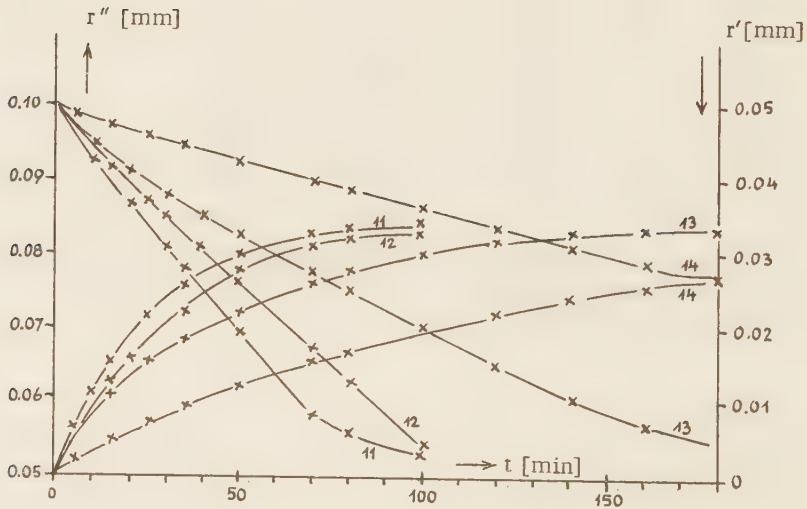


Abb. 18

Dickenzunahme r'' des Drahtes und Abnahme r' des Silberkerns
für die Versuche 11 bis 14

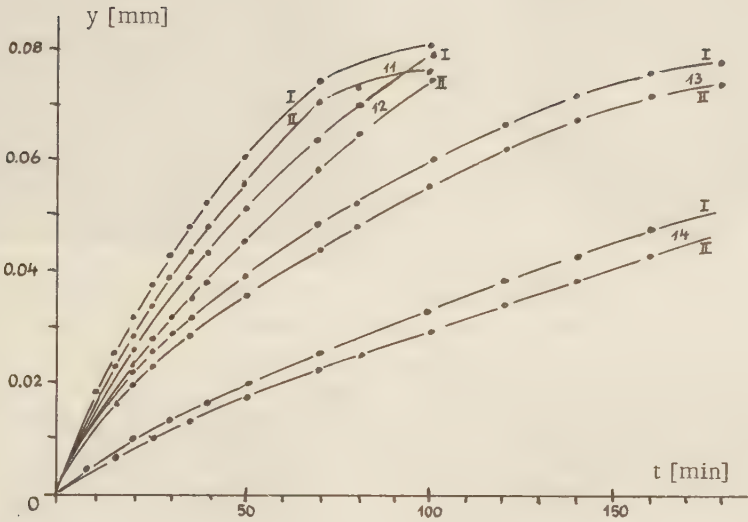


Abb. 19

Zunahme der Zunderschichtdicke y mit und ohne Hohlräume
für die Versuche 11 bis 14

Von den Versuchen 10/I bis 10/VI wurden nun auch Metallschleife angefertigt. Zu diesem Zweck wurden jeweils 1 cm lange Drahtstücke in einem kurzen, engen Glasröhrchen in Polystyrol eingebettet. Nach der Polymerisation des Styrols mit Benzoylperoxyd wurde das Glasröhrchen zerschlagen und die Versuchsprobe auf den Schmirgelscheiben eines Metallschleiftisches geschliffen und poliert.

Die umstehend abgebildeten Proben wurden anschliessend noch etwa 3 Sekunden mit konz. Salpetersäure angeätzt.

Das Schleifen der Proben machte, wegen der verschiedenen Härten von Silber, Silberchlorid und Polystyrol grosse Schwierigkeiten. Besonders störend wirkte sich dabei die geringe Härte des Silbers aus, die ein ständiges Verschmieren von Silberteilchen über den Querschnitt verursachte. Diese Silberteilchen konnten schliesslich mit konz. Salpetersäure weggeätzt werden.

Da die Proben nicht immer genau quer angeschliffen werden konnten, war ein Ausmessen derselben erschwert. Immerhin konnten folgende Werte gemessen werden:

Reaktions- zeit (Min.)	y (mm)	$2r'$ (mm)	$2r''$ (mm)
25	0.02450	0.07346	0.12987
50	0.04101	0.05780	0.15299
75	0.05436	0.03400	0.16325

Diese Ergebnisse sind in Abb. 17 eingetragen.

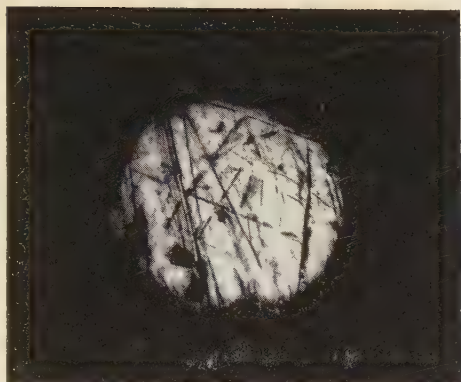
Die bisherigen Versuchsergebnisse beweisen eindeutig, dass bei der Chlorierung von Silberdraht durch das Abdiffundieren des Silbers im Kern des Drahtes nicht der dem Fall I entsprechende Hohlraum entsteht, sondern nur eine geringe Hohlraumbildung eintritt. Da nun aber die Diffusion des Silbers durch die Silberchloridschicht zur Oberfläche hin als eindeutig erwiesen gelten darf, lässt sich die Tatsache, dass dabei keine der Theorie entsprechende Hohlraumbildung eintritt, nur durch eine Beweglichkeit des AgCl -Gitters gegen die Mitte des Drahtes hin erklären.

Eine ähnliche Erscheinung, allerdings nur bei Metallen und Legierungen, konnten 1947 SMIGELSKAS u. KIRKENDALL nachweisen (Lit. 21). MEHL u. DA SILVA (Lit. 22) fanden, dass bei verschiedenen schnell diffundierenden Partnern nicht nur Markierungsstäbchen, sondern auch Schweissflächen wandern.

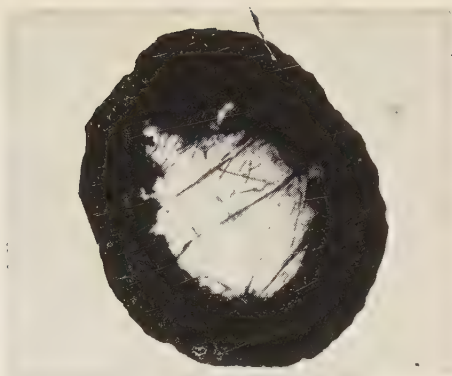
Dabei erfolgt die Wanderung stets in Richtung auf die schneller diffundierende Komponente. Wenn man in diesem Falle denselben Mechanismus zugrunde legt, so kann die Schichtgrenze Silber/Silberchlorid hier als Schweissfläche oder Schweissgrenze betrachtet werden, die in Richtung auf die schneller diffundierende Komponente, nämlich das Silber, hin wandert.

Eine andere Erklärung der Messergebnisse wäre nur durch eine hohe Anionenbeweglichkeit im Silberchloridgitter möglich. Diese Annahme kann auf Grund der eingangs erwähnten Arbeiten jedoch ausgeschlossen werden, so dass das augenscheinliche Wachstum der Silberchloridschicht nach innen auf einem KIRKENDALL-Effekt beruhen muss.

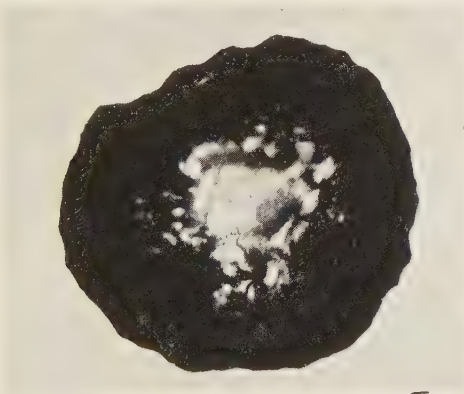
Die bei den Versuchen immer noch auftretenden Leerstellen sind von sehr geringer Grössenordnung, so dass bei mikroskopischer Untersuchung der Metallschliffe selbst bei 600facher Vergrösserung keine Hohlräume zu erkennen waren. Allerdings bestünde hier auch die Möglichkeit, dass die sehr geringen Hohlräume beim Schleifen der eingebetteten Proben durch das weiche Metall verschmiert und damit der Beobachtung entzogen werden.



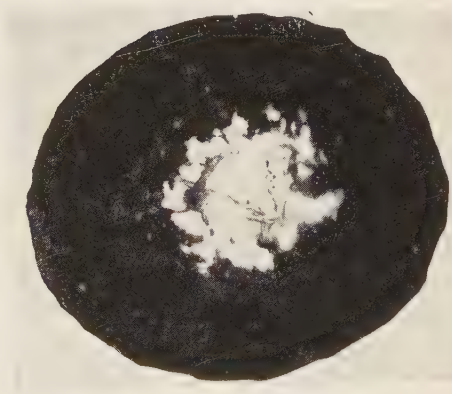
Ag-Draht vor der Reaktion
0,1000 Ø mm



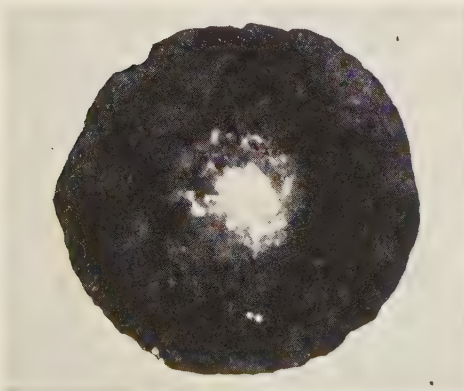
Chlorierungszeit: 25 Min.



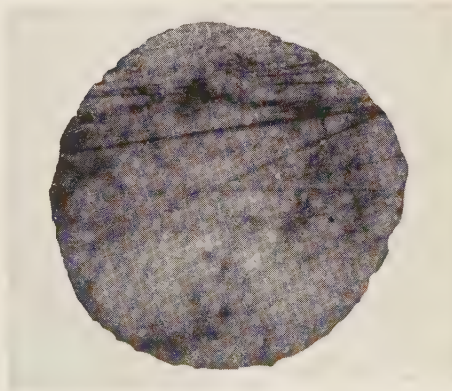
Chlorierungszeit: 50 Min.



Chlorierungszeit: 50 Min.



Chlorierungszeit: 75 Min.



durchchlorierter Ag-Draht

Tabelle 23 soll die Ausmasse der zu erwartenden Hohlräume veranschaulichen, und zwar für die Versuche 10/I bis 10/VI.

Tabelle 23

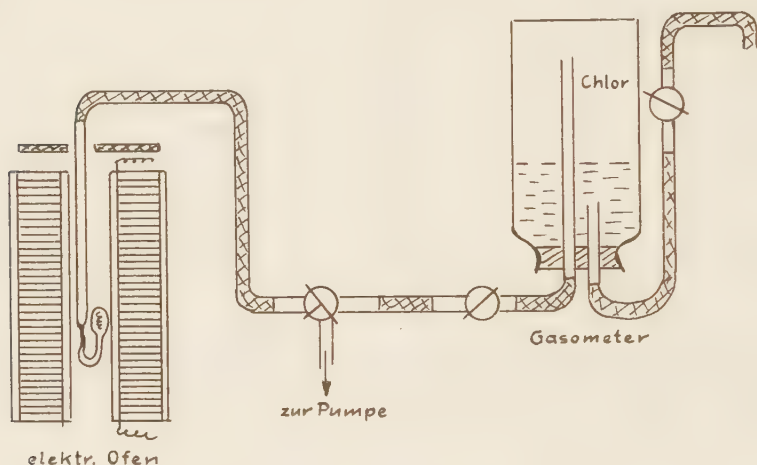
Reakt. - zeit Min.	Vol. nach der Reaktion theor. kein Hohlraum mm ³	Vol. nach der Reaktion für r" gefunden mm ³	zu erwartender Hohlraum mm ³	Hohlraum in % vom Ag/AgCl- Drahtvolumen %
10	1.035	1.088	0.053	4.87
25	1.269	1.387	0.118	8.507
50	1.612	1.848	0.236	12.77
75	1.745	1.971	0.225	11.42
95	1.867	2.071	0.205	9.88
120	1.877	2.124	0.247	11.63

Reakt. - zeit Min.	Querschnitt nach d. Reakt. theor. f. kein Hohlraum mm ²	Querschnitt nach d. Reakt. für r" gefund. mm ²	zu erwartender Hohlraum mm ³	Ø des als Seele gedachten Hohlraums mm
10	0.01045	0.01098	0.000535	0.02610
25	0.01283	0.01403	0.001192	0.03896
50	0.01613	0.01849	0.002365	0.05486
75	0.01737	0.01962	0.002245	0.05346
95	0.01887	0.02094	0.002070	0.05134
120	0.01894	0.02143	0.002490	0.05630

Über die Vorgänge, die beim KIRKENDALL-Effekt auftreten, ist bis jetzt noch nicht viel bekannt. Man fasst diesen Effekt allgemein als „plastisches“ Fliessen auf, hier der Zunderschicht gegen den Kern des Drahtes. Den Fliessvorgang erklärt man generell mit auftretenden Druckspannungszuständen. Man muss sich dabei vergegenwärtigen, dass hier durch das Abwandern des Silbers nach aussen, im Innern praktisch luftleere Hohlräume entstehen.

Da, aus bereits erwähnten Gründen, eine Chlorwanderung durch die Zunderschicht hindurch mit ziemlicher Sicherheit ausgeschlossen werden kann, ist in diesem Falle das Auftreten eines KIRKENDALL-Effektes naheliegend. Unter diesen Umständen könnten die auftretenden Leerstellen mit KIRKENDALL-Porositäten erklärt werden, die sich in unmittelbarer Nähe der Grenzfläche Ag/AgCl in der Zunderschicht befinden müssten.

Da bei mikroskopischer Betrachtung der Drahtoberfläche nach beendeter Chlorierung oberflächliche Risse zu sehen sind, tauchte der Verdacht auf, dass das Chlorgas eventuell durch diese Risse an die Silberoberfläche gelangen kann. Um diese Möglichkeit genauer zu studieren, wurde die folgende Versuchsanordnung aufgestellt.



In das Reaktionsrohr wird, an einer verjüngten Stelle, Silberchlorid (in weiteren Versuchen auch Bleichlorid), und am Ende des Glasrohres eine Silberdraht-Spirale eingeschmolzen. Daraufhin wird das Glasrohr, wie aus der Abbildung ersichtlich, umgebogen und in den geheizten Ofen gebracht. Nach Anschluss an die Anlage, wobei sich, wegen ihrer hohen Chlorresistenz, PVC-Schläuche als Verbindungsschläuche vorzüglich eigneten, wurde die Anlage evakuiert. Hierauf wird die Verbindung zum chlorefüllten Gasometer hergestellt, und nun kann Chlorgas in das Reaktionsröhrchen strömen. Da bei mehrstündigem Betrieb das Vakuum nachlassen kann, wird mehrmals evakuiert und neues Chlor in das Versuchsgefäß geleitet. Die Versuchstemperaturen lagen, bei jeweils isothermen Versuchen, zwischen 380 und 425 °C. Die AgCl - bzw. PbCl_2 -Pfropfen hatten eine durchschnittliche Länge von 4 mm und einen durchschnittlichen Durchmesser von 2,5 mm. Der Abstand dieser Pfropfen vom Silberdraht betrug im Mittel etwa 2 - 3 cm. Die Versuchszeiten variierten zwischen 3 und 15 Stunden.

Wenn nun Chlorgas durch die AgCl - bzw. PbCl_2 -Schichten wandern kann, dann muss dies, wenn vielleicht auch nicht an einer Gewichtszunahme des Silberdrahtes, so doch an einer auftretenden matten Anlauffärbung zu erkennen sein.

Da die Ergebnisse der durchgeführten 11 Versuche gleich sind, sei hier davon abgesehen, diese Versuche in allen Einzelheiten aufzuführen.

Es zeigt sich, dass bei keinem dieser Versuche eine Gewichtszunahme des Silberdrahtes, oder auch nur eine Anlauffärbung desselben eintritt. Damit dürfte eine Chlorwanderung durch diese Sperrschichten aus AgCl und PbCl_2 als ausgeschlossen gelten. Es ist überdies sehr wahrscheinlich, dass die beobachteten Risse in der Zunderschicht erst beim Entfernen der Proben aus dem Ofen durch rasches Abkühlen entstehen.

Chlorierung von Silber bei nur einseitiger Diffusionsmöglichkeit

Wie eingangs bereits festgestellt, fanden TAMMANN u. Mitarbeiter bei der Chlorierung dünner Silberfolien für die Chlorierungsgeschwindigkeit des Silbers ein parabolisches Anlaufgesetz. Dieses parabolische Anlaufgesetz bezieht sich, wie alle aus den FICKschen Gesetzen abgeleiteten Diffusionsgleichungen, zunächst auf den Fall der einseitigen Diffusion.

Da nun bei der Chlorierung von Silberdraht ein radiales Diffusionsproblem auftritt, liegt es nahe zu fragen, was, im Hinblick auf das Phänomen des KIRKENDALL-Effektes, bei einer einseitigen Diffusion eintritt. Hier wurde nun folgendes Versuchsschema gewählt:

Ein einseitig verschlossenes, kurzes Schmelzröhrchen (Länge 2 - 3 cm) wird mit Silberpulver gefüllt, dieses mittels eines passenden Glasstäbchens festgestampft und anschliessend in einer kleinen Gasflamme etwas gesintert. Hierauf wird die Probe in den Ofen gebracht und einer Chloratmosphäre ausgesetzt. Von den durchgeführten Versuchen seien hier vier etwas näher beschrieben.

Versuch Nr. 16

Temperatur: 425°C ; Einwaage Silberpulver: 43.846 mg;
Länge des Schmelzröhrchens: 2.74 cm;
Innendurchmesser des Röhrchens: 0.13 cm;
Länge des aufgefüllten Silberpulvers: 1.02 cm;
Reaktionszeit: 420 Minuten;
Länge des Silberpulvers nach der Chlorierung: 1.10 cm;
Längenzuwachs: 0.08 cm;
Gewichtszunahme: 1.68 mg.

t (min)	0	10	15	20	25	30	35	55
ΔG (mg)	0	0.195	0.468	0.975	1.365	1.680	1.680	1.681
t (min)	70	120	150	180	240	300	360	420
ΔG (mg)	1.680	1.680	1.680	1.680	1.680	1.680	1.680	1.680

Versuch Nr. 17

Temperatur: 425 °C; Einwaage Silberpulver: 29.623 mg;

Länge des Schmelzröhrchens: 2.30 cm;

Innendurchmesser des Röhrchens: 0.14 cm;

Länge des aufgefüllten Silberpulvers: 0.72 cm;

Reaktionszeit: 600 Minuten

Länge des Silberpulvers nach der Chlorierung: 0.78 cm;

Längenzuwachs: 0.06 cm;

Gewichtszunahme: 2.978 mg.

t (min)	0	5	10	15	20	25	30	40
ΔG (mg)	0	0.298	0.744	1.191	1.787	2.233	2.978	2.978
t (min)	60	120	240	360	480	600		
ΔG (mg)	2.978	2.978	2.978	2.978	2.978	2.978		

Bei den beiden Versuchen 16 und 17 tritt also sowohl eine Gewichtszunahme als auch ein Längenwachstum der Proben auf. Der Längenzuwachs ist auf die Bildung von Silberchlorid zurückzuführen, das auch als oberste Schicht deutlich zu erkennen ist. Überraschend ist hier, dass bei den beiden Versuchen nach 30 Minuten keine weitere Gewichtszunahme mehr auftritt. Den Reaktionsverlauf gibt Abb. 20 wieder.

Versuch Nr. 18

Hier wird auf das eingefüllte Silberpulver noch eine dicht auf dem Silber haftende Schicht von geschmolzenem Bleichlorid gebracht.

Temperatur: 425 °C; Einwaage Silberpulver: 51.503 mg;

Länge des Schmelzröhrchens: 3.14 cm;

Innendurchmesser des Röhrchens: 0.12 cm;

Länge des aufgefüllten Silberpulvers: 1.11 cm;

Einwaage $PbCl_2$: 17.923 mg; Länge der $PbCl_2$ -Schicht: 0.26 cm;

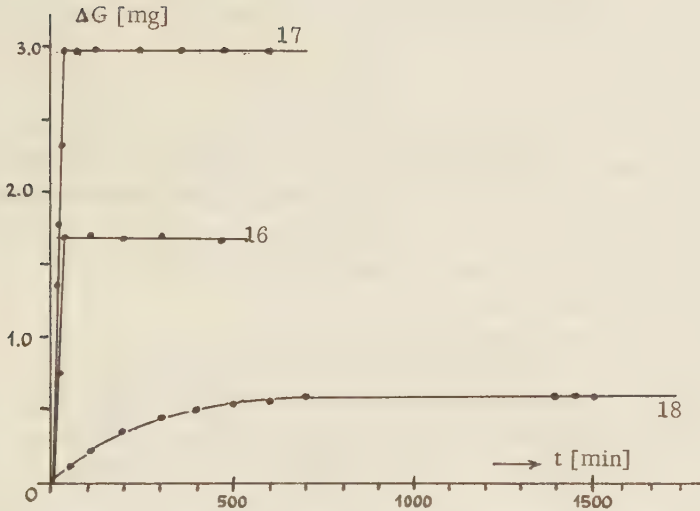


Abb. 20

Reaktionsverlauf bei den Versuchen 16, 17, 18

Reaktionszeit: 1500 Minuten

Länge des Silberpulvers PbCl_2 nach der Chlorierung: 1.40 cm;

Längenzuwachs: 0.03 cm; Gewichtszunahme: 0.600 mg;

t (min)	0	10	50	100	200	300	400	500
ΔG (mg)	0	0.02	0.123	0.212	0.349	0.438	0.500	0.523
t (min)	600	700	1400	1450	1500			
ΔG (mg)	0.567	0.580	0.600	0.600	0.600			

Den Reaktionsverlauf dieses Versuches gibt ebenfalls Abb. 20 wieder. Auch hier erreicht die Gewichtszunahme einen konstanten Wert, der weit unterhalb der maximalen Gewichtszunahme liegt. Hier tritt allerdings erst nach etwa 1300 Minuten keine weitere Gewichtszunahme mehr ein. Auch wird bei dieser Probe die Gewichtszunahme nicht so abrupt abgebrochen, wie dies in den Versuchen 16 und 17 bei reinem Silberpulver der Fall war.

Über die Verwendung von Bleichlorid als Zunderschicht und die damit zusammenhängenden Diffusionsprobleme wird später noch eingehend diskutiert.

Ein damit zusammenhängender weiterer Versuch soll, wegen der Analogie mit den Versuchen 16 bis 18, hier vorweggenommen werden.

Versuch Nr. 19

Die Versuchsprobe wird hier so angeordnet, dass sich auf dem eingefüllten Silberpulver eine dicht anhaftende Schicht von geschmolzenem Bleichlorid und darauf noch eine, ebenfalls dicht anschliessende, Schicht von geschmolzenem Silberchlorid befindet.

Temperatur: 425 °C; Einwaage Silberpulver: 44.601 mg;

Länge des Schmelzröhrchens: 3.18 cm;

Innendurchmesser des Röhrchens: 0.135 cm;

Länge des aufgefüllten Silberpulvers: 1.065 cm;

Einwaage PbCl_2 : 19.287 mg; Länge der PbCl_2 -Schicht: 0.25 cm;

Einwaage AgCl : 21.330 mg; Länge der AgCl -Schicht: 0.52 cm;

Reaktionszeit: 1260 Minuten Gewichtszunahme: 1.692 mg.

Wie die zu den Versuchen 16 und 17 gehörigen Kurven in Abb. 20 zeigen, tritt hier nach 30 Minuten keine weitere Gewichtszunahme mehr ein. Diese beiden Versuchsergebnisse lassen, ebenso wie die auf Seite 43 beschriebenen Messergebnisse, eine Chlorwanderung durch die Zunderschicht zum Silber hin als ziemlich ausgeschlossen erscheinen, da ja in diesen Fällen nicht einzusehen wäre, warum die Reaktion, die Chlorierung von Silber, schon lange vor Erreichung des maximalen Umsatzes zum Stillstand kommt. Es sei an dieser Stelle nochmals darauf hingewiesen, dass mit einer Chlordiffusion durch die Zunderschicht, die effektive Hohlraumbildung in den Versuchen 11 bis 14 ebenfalls nicht erklärt werden kann. Dass, bei den Versuchen 11 bis 14, die Hohlraumbildung keinesfalls zu vernachlässigen ist, obwohl diese Hohlräume bei 600facher mikroskopischer Vergrößerung noch nicht zu erkennen sind, ergibt sich aus der folgenden Überlegung. Würde man, beim Versuch Nr. 11, die visuell im Mikroskop wahrnehmbare AgCl -Schicht als kompaktes Silberchlorid betrachten, dann ergäbe sich daraus nach der Reaktion eine Gewichtszunahme von 43.61 mg, anstatt, wie gemessen, von 9.61 mg. Wenn man andererseits die Gewichtszunahme von 9.61 mg zugrunde legt, und daraus die Dichte des AgCl berechnet, so ergäbe sich hier, wieder unter den obigen Bedingungen, eine Dichte des AgCl von 1.23 statt des allgemeinen Tabellenwertes von 5.56.

Für eine Silberdiffusion durch die Zunderschicht ergibt sich damit, aus den Ergebnissen der Versuche 11 bis 14, wegen des Fehlens des dem ursprünglichen Drahtvolumens entsprechenden Hohlraumes, zwangsläufig das Auftreten eines KIRKENDALL-Effektes. Legt man den Versuchen Nr. 16 und 17 ebenfalls eine

Silberdiffusion durch die Zunderschicht zugrunde, so müsste auch in diesen Versuchen der KIRKENDALL-Effekt auftreten. Tatsächlich aber ist dieser Mechanismus nicht festzustellen, da die Reaktion nach relativ kurzer Anlaufzeit ganz zum Stillstand kommt. Hier liegt nun die Vermutung nahe, dass das Nachwandern der Silberchloridschicht durch Adhäsionskräfte zwischen Silberchlorid und Glaswand verhindert wird, und dadurch ein Hohlraum zwischen Silberpulver und Silberchloridschicht entsteht. Da ein Verdampfen des Silbers bei 425°C ausgeschlossen werden kann, besteht somit zwischen Silber und der Zunderschicht kein Kontakt mehr, so dass auch die Silberdiffusion und damit die gesamte Reaktion zum Stillstand kommt.

Chlorierung von Silberdraht mit Silberchlorid-Überzug

Die bisherigen Versuche befassten sich alle mit der Chlorierung von reinem Silber. Nun ist aber auch von Interesse, wie die Chlorierung verläuft, wenn auf das Silber vorher schon eine Silberchloridschicht aufgetragen wird.

Zur Auftragung eines Silberchloridüberzuges wird reiner Silberdraht kurz in eine AgCl -Schmelze getaucht und dieser, mit einem AgCl -Überzug versehene Draht der Chlorierung unterworfen. Als Kontrollversuch wird reiner Silberdraht mit gleicher Einwaage unter denselben Bedingungen chloriert. Von den durchgeführten Versuchen sind hier zwei angeführt.

Versuch Nr. 20, Chlorierung von reinem Silberdraht.

Temperatur: 425°C ; Einwaage: 8.428 mg;

Länge des Drahtes: 10.22 cm; Auswaage: 10.860 mg;

Umsatz: 87.82%; Gewichtszunahme: 2.432 mg;

Reaktionszeit: 195 Minuten; max. Gewichtszunahme: 2.770 mg;

$\varnothing$ des Drahtes vor der Reaktion: 0.01000 cm;

$\varnothing$ des Drahtes nach der Reaktion: 0.01673 cm;

$\varnothing$ ber. für kein Hohlraum: 0.01523 cm;

$\varnothing$ ber. für Hohlraum: 0.01788 cm.

t (min)	0	5	10	15	20	30	40	50
ΔG (mg)	0	0.14	0.29	0.42	0.56	0.81	1.05	1.26
t (min)	70	100	120	140	160	180	195	
ΔG (mg)	1.63	2.10	2.29	2.39	2.41	2.42	2.43	

Versuch Nr. 21 Chlorierung von reinem Silberdraht

Temperatur: 380 °C; Einwaage: 8.318 mg;
 Länge des Drahtes: 10.09 cm; Auswaage: 10.658 mg;
 Umsatz: 85.60%; Gewichtszunahme: 2.340 mg;
 Reaktionszeit: 200 Minuten; max. Gewichtszunahme: 2.733 mg;
 $\varnothing$ des Drahtes vor der Reaktion: 0.01000 cm;
 $\varnothing$ des Drahtes nach der Reaktion: 0.01666 cm;
 $\varnothing$ ber. für kein Hohlraum: 0.01512 cm;
 $\varnothing$ ber. für Hohlraum: 0.01773 cm.

t(min)	0	5	10	15	20	30	40	50
ΔG (mg)	0	0.13	0.25	0.37	0.48	0.70	0.89	1.08
t(min)	60	70	80	100	120	140	160	200
ΔG (mg)	1.25	1.41	1.57	1.85	2.07	2.20	2.29	2.34

Versuch Nr. 22 Chlorierung von Silberdraht mit AgCl-Überzug

Temperatur: 425 °C; Einwaage Ag: 8.607 mg;
 Länge des Drahtes: 10.44 cm; Einwaage AgCl: 0.920 mg;
 Auswaage: 11.910 mg; Gewichtszunahme: 2.383 mg;
 Umsatz: 84.24%; max. Gewichtszunahme: 2.829 mg;
 Reaktionszeit: 150 Minuten; Dicke der AgCl-Schicht: 0.000193 cm;
 $\varnothing$ des Drahtes vor der Reaktion: 0.0100 cm;
 $\varnothing$ des Drahtes mit AgCl-Überzug: 0.01038 cm;
 $\varnothing$ des Drahtes nach der Reaktion: 0.01672 cm;
 $\varnothing$ ber. für kein Hohlraum: 0.01531 cm;
 $\varnothing$ ber. für Hohlraum: 0.01785 cm.

t(min)	0	5	10	15	20	30	40	50
ΔG (mg)	0	0.14	0.28	0.42	0.55	0.80	1.04	1.28
t(min)	60	70	80	100	120	140	150	
ΔG (mg)	1.47	1.68	1.86	2.15	2.32	2.38	2.38	

Versuch Nr. 23 Chlorierung von Silberdraht mit AgCl-Überzug

Temperatur: 380 °C; Einwaage Ag: 8.535 mg;

Länge des Drahtes: 10.35 cm; Einwaage AgCl: 0.940 mg;

Auswaage: 11.658 mg; Gewichtszunahme: 2.183 mg;

Umsatz: 77.84%; max. Gewichtszunahme: 2.805 mg;

Reaktionszeit: 200 Minuten; Dicke der AgCl-Schicht: 0.000206 cm;

Ø des Drahtes vor der Reaktion: 0.01000 cm;

Ø des Drahtes mit AgCl-Überzug: 0.01041 cm;

Ø des Drahtes nach der Reaktion: 0.01734 cm;

Ø ber. für kein Hohlraum: 0.01501 cm;

Ø ber. für Hohlraum: 0.01741 cm.

t (min)	0	5	10	15	20	30	40	50
Δ G (mg)	0	0.13	0.24	0.34	0.45	0.63	0.80	0.98
t (min)	60	70	80	100	120	140	200	
Δ G (mg)	1.14	1.32	1.46	1.73	1.94	2.11	2.18	

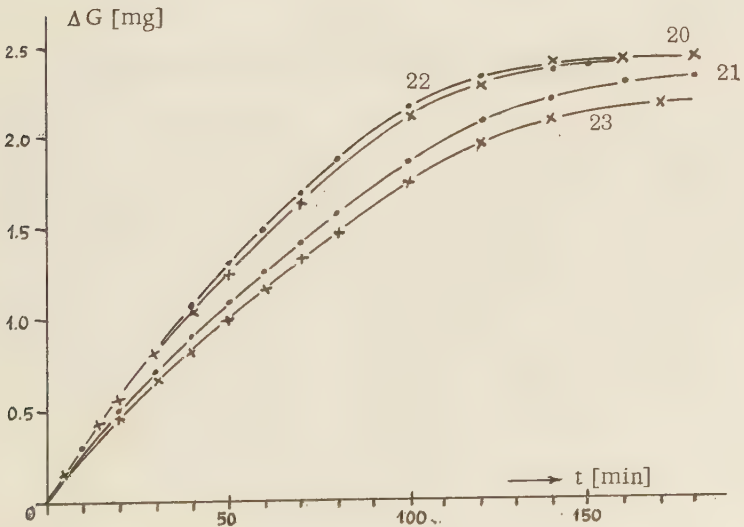
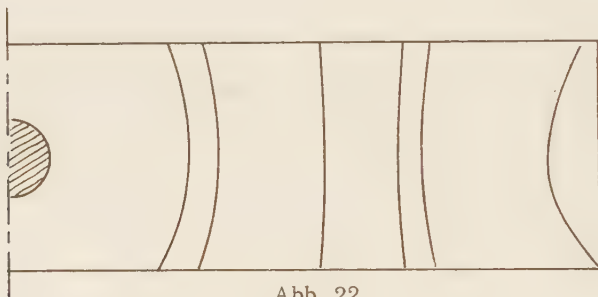


Abb. 21

Reaktionsverlauf bei den Versuchen 20, 21, 22, 23

Aus den Kurven in Abb. 21 ist zu ersehen, dass hinsichtlich des Reaktionsverlaufes und demzufolge auch der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen der Chlorierung eines reinen Silberdrahtes und der eines vorher mit einem AgCl-Überzug versehenen, kein Unterschied besteht. Von den beiden Versuchsproben der Versuche 22 und 23 wurden auch Metallschliffe angefertigt und mikroskopisch untersucht. Hierbei zeigte sich kein Unterschied gegenüber den ohne AgCl-Überzug chlorierten, reinen Silberdrähten. Die entsprechenden Aufnahmen befinden sich auf Seite 40a.

Vom Versuch Nr. 21 wurden zwei Röntgenaufnahmen angefertigt und ausgewertet. Sie zeigen einmal reines Silber, das andere Mal reines Silberchlorid.



Debye-Scherrer-Aufnahme des reinen Silberdrahtes

Nr. der Linie	1	2	3	4	5	6
$\varnothing$ (mm)	48.4	56.7	84.1	103.4	110.2	142.5



Abb. 23

Debye-Scherrer-Aufnahme des chlorierten Silberdrahtes von Vers. Nr. 21
(nach 200 Min. Reaktionszeit)

Nr. der Linie	1	2	3	4	5	6
Intensität	st	sst	sst	m	st	s
$\varnothing$ (mm)	35.4	41.2	59.3	70.8	74.5	88.4
Nr. der Linie	7	8	9	10	11	
Intensität	m	sst	st	m	sst	
$\varnothing$ (mm)	99.0	102.6	117.4	130.0	160.8	

Bei der Abb. 23 stammt die innerste, in der Auswertung nicht angeführte Linie, vom Einbettungswachs.

Die Auswertung der Abb. 23 liefert für das Silberchlorid eine Gitterkonstante $a = 5,54 \text{ \AA}$.

Das von C. TAMMANN gefundene parabolische Anlaufgesetz bei der Chlorierung von Silber, wird von den Autoren so gedeutet, dass hier eine reine Volumendiffusion der Silberkationen durch die Zunderschicht AgCl stattfindet. Für Korngrenz- und Phasengrenz-Diffusionen gelten demnach andere Gesetzmässigkeiten (logarithmisches, reziprok logarithmisches u.a. Gesetze). C. WAGNER weist darauf hin, dass bei kurzen Chlorierungszeiten Werte gefunden werden, die dem parabolischen Gesetz nicht entsprechen. Das würde aber bedeuten, dass die eigentliche Anlaufreaktion eben keine Volumendiffusion darstellt, sondern dass hier wahrscheinlich die oben genannten Grenzflächendiffusionen eintreten. Um hierfür eventuelle Anhaltspunkte zu erhalten, wurde versucht, die Oberfläche des Silberdrahtes bei stufenhafter Chlorierung zu untersuchen. Wegen der stark gekrümmten Oberfläche des Drahtes, war es nicht zweckmässig von den Proben Mikrophotographien zu machen. Statt dessen wurden mikroskopische Zeichnungen angefertigt, in denen auf Nebensächlichkeiten verzichtet wird, um das Wesentliche hervorzuheben. So wurde also Silberdraht bei 425°C stufenweise chloriert und es waren dann die folgenden Bilder zu sehen.

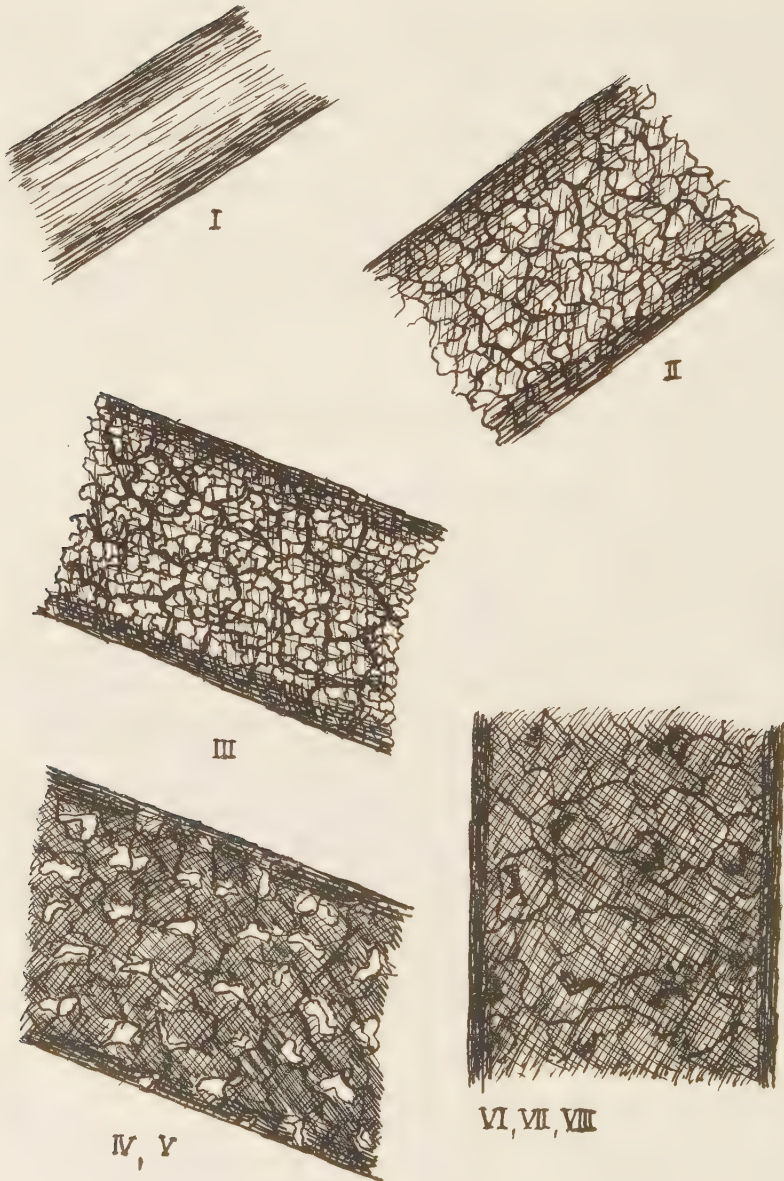


Abb. 24 (Vergrößerung 320fach)

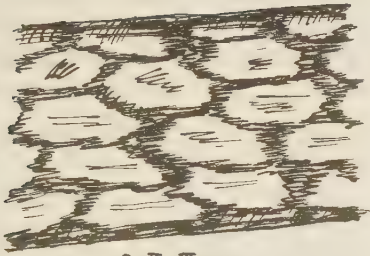
Beschreibung zu Abb. 24

- I) vor der Reaktion $\varnothing$: 0.01000 cm;
silbrig glänzend
- II) nach 2 Minuten Chlorierung $\varnothing$: 0.010606 cm;
viele kleine silbrig-glänzende Flecke auf
grauschimmerndem Untergrund, an der
Oberfläche Risse.
- III) nach 7 Minuten Chlorierung $\varnothing$: 0.11364 cm;
die silbrig-glänzenden Flecke wie bei II),
doch wesentlich kleiner, ebenfalls Risse in
der Oberfläche
- IV) nach 17 Min. Chlorierung $\varnothing$: 0.01212 cm;
vereinzelt noch silbrige Flecke im Untergrund
schimmernd, kräftige Risse in der Oberfläche,
Grundton: mattgrau glänzend.
- V) nach 27 Minuten Chlorierung $\varnothing$: 0.01242 cm;
sehr vereinzelte silbrige Flecke, tief im Unter-
grund, sonst wie IV).
- VI) nach 42 Minuten Chlorierung $\varnothing$: 0.01364 cm;
ganze Fläche mattgrau, Risse in der Ober-
fläche und kurze Risse im Untergrund, die
bei schräg einfallendem Licht silbrig glänzen
(an Luftblasen in Wasser erinnernd).
- VII) nach 60 Minuten Chlorierung $\varnothing$: 0.01477 cm;
wie VI), doch ist die ganze Fläche schwach
gelblich gefärbt.
- VIII) nach 100 Minuten Chlorierung $\varnothing$: 0.01532 cm;
Fläche gelblich, milchig-trüb, sonst wie VII).

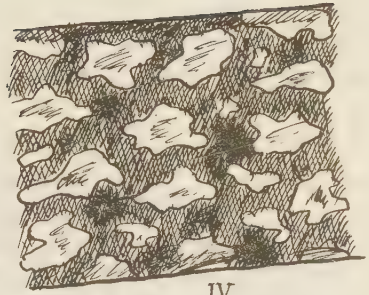
In gleicher Weise wurde nun auch Silberdraht untersucht, auf den vorher ein Überzug von AgCl gebracht wurde.

Beschreibung zu Abb. 25

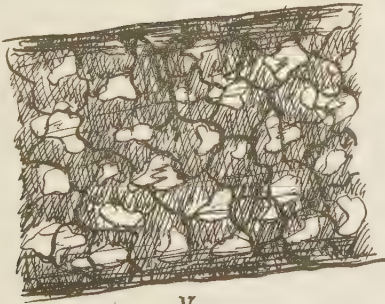
- I) vor der Reaktion $\varnothing$: 0.010606 cm;
grobe, längliche, silbrige Flecke mit Rissen
in der Oberfläche.
- II) nach 2 Minuten Chlorierung $\varnothing$: 0.01093 cm;
ähnlich I).
- III) nach 7 Minuten Chlorierung $\varnothing$: 0.01106 cm;
grobe, silbrige Flecke runden sich ab und
wachsen anscheinend zu. Dunklere, pilzartige
Flecke werden grösser, Risse in der Oberfläche.
- IV) nach 17 Minuten Chlorierung $\varnothing$: 0.01182 cm;
wie III).
- V) nach 27 Minuten Chlorierung $\varnothing$: 0.01224 cm;
silbrige Flecke werden kleiner, grau-schimmernde
Fläche nimmt zu, Risse in der Oberfläche.
- VI) nach 42 Minuten Chlorierung $\varnothing$: 0.01326 cm;
kleinere silbrige Flecke umgeben von grau-
schimmernder Fläche. Die silbrigen Flecke
erscheinen tief im Untergrund, Risse in der
Oberfläche.
- VII) nach 60 Minuten Chlorierung $\varnothing$: 0.01409 cm;
Fläche wird gelblich, Risse in der Oberfläche
und kurze Risse im Untergrund, die bei schräg
einfallendem Licht silbrig glänzen.
- VIII) nach 75 Minuten Chlorierung $\varnothing$: 0.01498 cm;
Fläche gelblich, milchig-trüb, sonst wie VII.



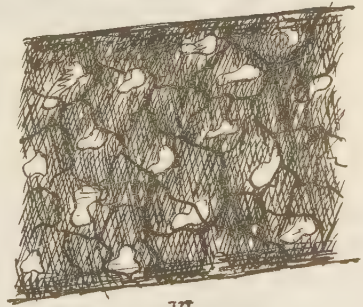
I, II, III



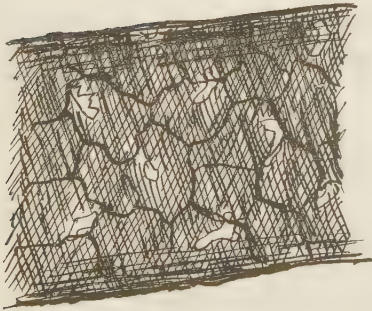
IV



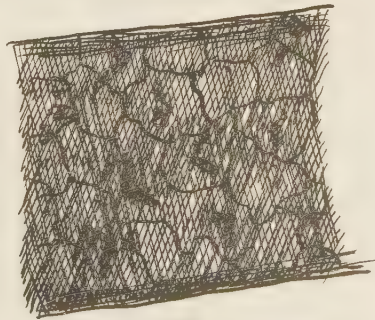
V



VI



VII



VIII

Abb. 25 (Vergrößerung 320fach)

Die Versuchsprobe von Versuch Nr. 15 (Seite 25), bei der Silberdraht mit einem AgCl-Überzug versehen und 30 Minuten getempert wurde, wird nun 48 Stunden in konz. NH_3 gelegt und gelegentlich etwas erwärmt. Anschliessend erfolgt ebenfalls eine mikroskopische Untersuchung der Oberfläche. Hier zeigt

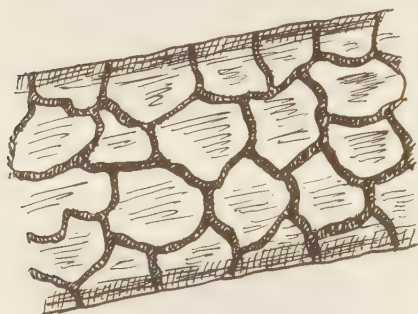


Abb. 26

(Vergrösserung 320fach)

sich nun, dass der Überzug von AgCl (Schichtdicke: 0.000265 cm) in Ammoniak aufgelöst wird. Die anschliessende Ausmessung ergibt einen Durchmesser von 0.01000 cm, also wieder den Durchmesser des ursprünglichen Silberdrahtes. Die Silberdrahtoberfläche aber zeigt das nebenstehende Bild, bei dem die silbrige Fläche in einzelne Inseln aufgelöst ist, die von grauen Rillen umgeben sind.

Die Ergebnisse der letzten beiden Versuche ergeben nun doch eine grosse Wahrscheinlichkeit für die

Annahme, dass, zumindest im Anlaufstadium der Reaktion, eine Korngrenzdiffusion des Silbers stattfindet und nicht eine reine Volumendiffusion. Nach einer gewissen Anlaufzeit mag freilich die Volumendiffusion dominieren und die Korngrenzdiffusion überlagern. Diese Erklärung stünde auch sehr wohl im Einklang mit den Messungen WAGNERS (Lit. 12).

Chlorierung von Silberdraht mit Bleichlorid-Überzug

Bei den bisherigen Versuchen der Chlorierung von Silber handelte es sich immer um den Aufbau einer AgCl-Zunderschicht und den Reaktionsmechanismus der weiteren Chlorierung durch diese AgCl-Schicht hindurch. Nun ist Silberchlorid, wie bereits eingangs geschildert, bei Temperaturen zwischen 300 und 450 °C ein ausgesprochener Kationenleiter. Es liegt somit auch nahe, dass der Chlorierungsmechanismus von Silber auf der Kationenbeweglichkeit im Silberchlorid basiert. Tatsächlich deutet alles darauf hin, dass dem so ist und dürfte dieser Chlorierungsmechanismus als gesichert gelten.

Anders liegen die Verhältnisse beim Bleichlorid. Dieses ist ein ausgesprochener Anionenleiter und erscheint es zunächst einmal wahrscheinlich, dass diese Anionenleitung auch ausschlaggebend für eine Chlorierungsreaktion sei. Man stellte sich bisher vor, dass in einem System $\text{Ag}/\text{PbCl}_2/\text{Cl}_2$, das Chlor als Anion über Fehlstellen an die Grenzfläche Ag/PbCl_2 wandert und dort mit Silber zu

AgCl reagiert, während in der Folge Ag-Kationen durch AgCl an die Grenzfläche AgCl/PbCl₂ wandern und hier wiederum mit Chloranionen zu weiterem AgCl reagieren. Untersuchungen über dieses Problem sind bislang jedoch noch nicht durchgeführt worden, und so sind die genannten Vorstellungen rein hypothetischer Natur.

Im Zuge dieser Untersuchungen soll zunächst einmal geklärt werden, welchen Einfluss eine Zunderschicht von PbCl₂ auf den Reaktionsverlauf und die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Chlorierung von Silberdraht ausübt. Zu diesem Zweck wird ein Stück Silberdraht kurz (etwa 2 Sekunden) in eine PbCl₂-Schmelze getaucht, so dass der Draht, nach dem Entfernen aus der Schmelze, von einem dünnen Bleichlorid-Überzug umgeben ist. Nun wird der Draht wie üblich chloriert. Im folgenden sind wieder zwei von den Versuchen angeführt.

Versuch Nr. 24.

Temperatur: 425°C Einwaage Ag: 8.462 mg;
 Länge des Drahtes: 10.265 cm; Einwaage PbCl₂: 0.504 mg;
 Umsatz: 73.13%; Gewichtszunahme: 2.034 mg;
 Reaktionszeit: 810 Minuten; max. Gewichtszunahme: 2.782 mg;
 Dicke der Bleichlorid-Schicht: 0.000303 cm;
 Ø des Drahtes vor der Reaktion: 0.0100 cm;
 Ø des Drahtes mit PbCl₂-Überzug: 0.01060 cm;
 Ø des Drahtes nach der Reaktion: 0.01745 cm.

t (min)	0	30	60	90	120	180	240	300
Δ G (mg)	0	0.10	0.20	0.30	0.42	0.57	0.77	0.95
t (min)	420	480	540	600	720	810		
Δ G (mg)	1.27	1.41	1.55	1.68	1.92	2.03		

Versuch Nr. 25

Temperatur: 380°C Einwaage Ag: 8.260 mg;
 Länge des Drahtes: 10.02 cm; Einwaage PbCl₂: 0.375 mg;
 Umsatz: 55.82%; Gewichtszunahme: 1.515 mg;
 Reaktionszeit: 840 Minuten; max. Gewichtszunahme: 2.714 mg;
 Dicke der PbCl₂-Schicht: 0.000212 cm;
 Ø des Drahtes vor der Reaktion: 0.01000 cm;
 Ø des Drahtes mit PbCl₂-Überzug: 0.01042 cm;
 Ø des Drahtes nach der Reaktion: 0.01546 cm.

t (min)	60	120	180	240	300	360	420	480
ΔG (mg)	0.18	0.32	0.44	0.56	0.68	0.78	0.89	0.98
t (min)	540	600	660	720	780	840		
ΔG (mg)	1.08	1.17	1.26	1.35	1.43	1.51		

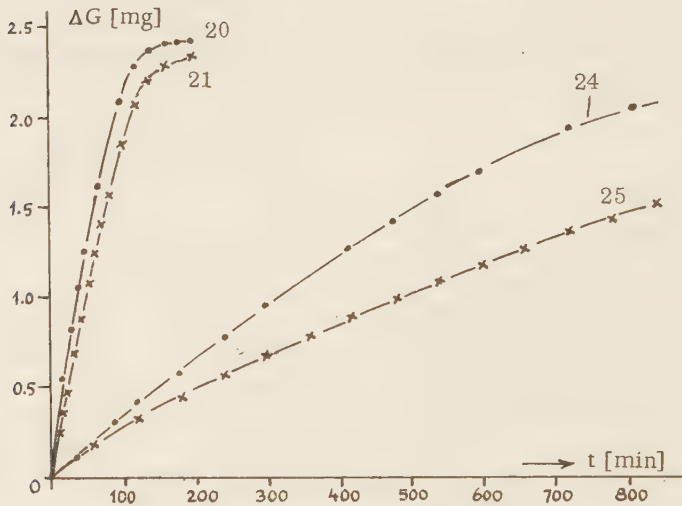


Abb. 27

Reaktionsverlauf bei den Versuchen 20, 21, 24, 25

Den Verlauf der Reaktion gibt Abb. 27 wieder, in welcher, zum Vergleich auch der Reaktionsverlauf bei der Chlorierung des reinen Silberdrahtes eingezeichnet ist. Man sieht, dass die Chlorierung eines Silberdrahtes mit $PbCl_2$ -Überzug wesentlich langsamer verläuft als die eines Silberdrahtes ohne diesen. Diese Versuche bestätigen die Ergebnisse von W. HIMMLER (Lit. 23), denzufolge sich bei Zusatz von $PbCl_2$ zu Ag die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Chlorierung auf die Hälfte bis ein Drittel der Geschwindigkeit ohne diesen Zusatz verringert. Allerdings verwendet W. HIMMLER zur Chlorierung Silber-Blei-Legierungen, während hier nur eine sehr dünne $PbCl_2$ -Schicht die Silberdrahtoberfläche bedeckt und zu denselben Ergebnissen führt.

Analog den Untersuchungen an Silberdrähten mit AgCl-Überzug, werden auch an mit PbCl_2 überzogenen Silberdrähten weitere Untersuchungen angestellt. Dabei liefert bereits das erste Röntgendiagramm eine unerwartete Überraschung. Ein Stück Silberdraht wird kurz (etwa 1 - 2 Sek.) durch eine PbCl_2 -Schmelze gezogen und anschliessend röntgenographisch untersucht.

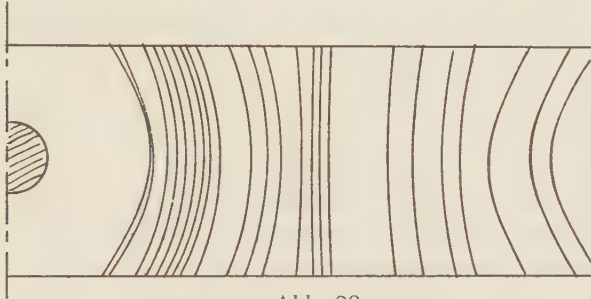


Abb. 28

Ag-Draht mit PbCl_2 -Überzug, Eintauchzeit 1 - 2 Sek.

Auswertung:

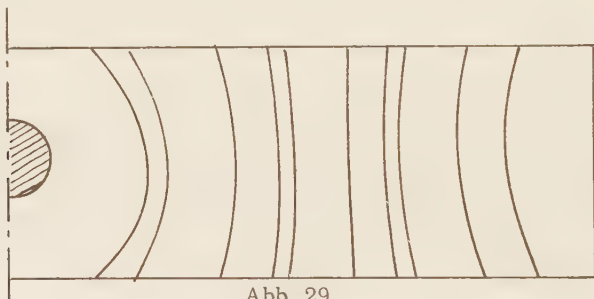
Nr. der Linie	1	2	3	4	5	6
Intensität	m	m	m	m	m	m
$\varnothing$ (mm)	39.8	41.0	46.2	48.3	50.8	56.5
Substanz	PbCl_2	PbCl_2	PbCl_2	Ag	PbCl_2	PbCl_2
Nr. der Linie	7	8	9	10	11	12
Intensität	m	st	s	st	st	m
$\varnothing$ (mm)	56.5	67.2	72.3	75.4	79.8	83.6
Substanz	Ag	PbCl_2	PbCl_2	PbCl_2	PbCl_2	Ag
Nr. der Linie	13	14	15	16	17	18
Intensität	s	s	ss	st	s	m
$\varnothing$ (mm)	85.2	87.5	91.4	102.9	108.5	109.8
Substanz	PbCl_2	PbCl_2	PbCl_2	Ag	PbCl_2	Ag
Nr. der Linie	19	20	21	22	23	
Intensität	st	st	s	st	st	
$\varnothing$ (mm)	116.9	122.2	130.8	141.2	146.5	
Substanz	PbCl_2	PbCl_2	PbCl_2	Ag	PbCl_2	

Hier zeigen sich neben etlichen PbCl_2 -Linien deutlich sechs Ag-Linien, also die vollständige Anzahl der Silberlinien. Dieses überraschende Ergebnis besagt also, dass Silber in irgend einer Form durch die Bleichloridschicht an die Drahtoberfläche wanderte. Dieser Vorgang muss sich aber abspielen, wenn der Draht bereits wieder aus der Bleichloridschmelze entfernt ist, da ja sonst nur reines Bleichlorid zu sehen sein dürfte.

Als weiterer Versuch wird Silberdraht kurz in die Bleichloridschmelze getaucht und anschliessend chloriert.

Versuch Nr. 26

Temperatur: 425°C ; Einwaage Ag: 3.905 mg;
Auswaage: 4.767 mg; Einwaage PbCl_2 : 0.782 mg;
Gewichtszunahme: 0.08 mg; Reaktionszeit: 30 Min.
 $\varnothing$ des Drahtes vor der Reaktion: 0.01000 cm;
 $\varnothing$ des Drahtes mit PbCl_2 -Überzug: 0.01045 cm;
 $\varnothing$ des Drahtes nach der Reaktion: 0.01194 cm.



Ag-Draht mit PbCl_2 -Überzug nach 30 Minuten Chlorierung

Bei dieser Aufnahme zeigen sich einwandfrei und deutlich AgCl-Linien. Die Aufnahme einer analogen Probe nach einer Chlorierungszeit von 5 Minuten zeigt ebenfalls ausschliesslich AgCl-Linien. Eine weitere Aufnahme, aber nach 5ständiger Chlorierung, zeigt die folgende Abb. 30.

Auch hier erkennt man deutlich die AgCl-Linien. Es ist dabei interessant, dass keine PbCl_2 -Linien mehr zu sehen sind. Demnach muss bei der Chlorierung von Silberdraht mit Bleichloridüberzug das Silber durch die PbCl_2 -Schicht an die Oberfläche des Drahtes diffundieren um dort mit Chlor zu reagieren. Das Bleichlorid dürfte dabei immer die dem Silberkern am nächsten benachbarte

Zunderschicht sein, d.h. es wandert auf Grund des KIRKENDALL-Effektes immer gegen den Silberkern des Drahtes.

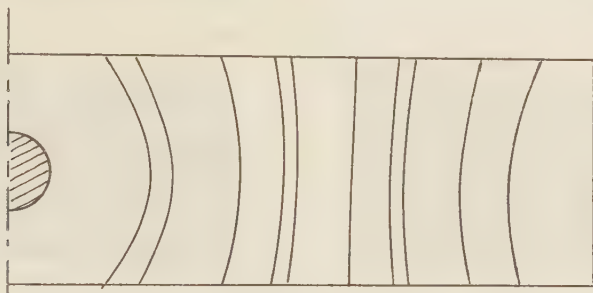


Abb. 30

Ag-Draht mit PbCl_2 -Überzug nach 5std. Chlorierung

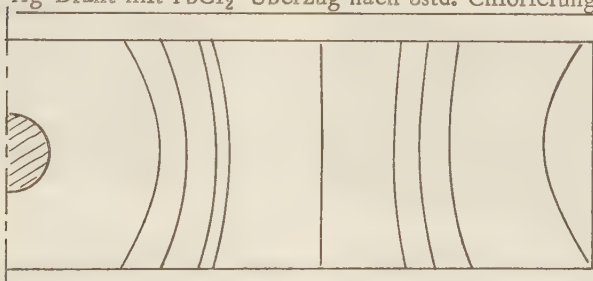


Abb. 31

Silberdraht mit PbCl_2 -Überzug, ohne Chlor, an der Luft 30 Min.
bei 425°C getempert

Die Röntgenaufnahme Abb. 31 ist auf Grund der bisher gemachten Aufnahmen nicht mehr überraschend. Während bei kurzer Fintauchzeit des Silberdrahtes in die Bleichloridschmelze neben den Silberlinien noch deutlich die Linien des Bleichlorids zu erkennen sind (Abb. 28), verschwinden diese bei halbstündiger Temperung fast ganz, während die Silberlinien stärker in Erscheinung treten. Es muss also eine Temperatur von 425°C ausreichen, um an der Luft das Silber durch die PbCl_2 -Schicht wandern zu lassen. Hierbei taucht natürlich die Frage auf, ob es sich bei diesem Vorgang noch um eine Ag-Kationen-Diffusion handeln kann, oder ob nicht grössere, ungeladene Silberteilchen, eventuell Kristallite, Träger dieser Diffusion sind. Es sei hier gleich vorweg genommen, dass eine definitive Entscheidung darüber auf Grund der vorliegenden Versuchsergebnisse nicht gemacht werden kann. Hingegen kann mit Sicherheit festgestellt werden, dass eine Cl -Anionen-Diffusion durch die Bleichloridschicht zum Silber hin nicht stattfindet.

Wie bei den Versuchen an Silberdrähten mit AgCl -Überzug, so schien es auch hier ratsam, die Drahtoberflächen einer mikroskopischen Untersuchung zu unterziehen.

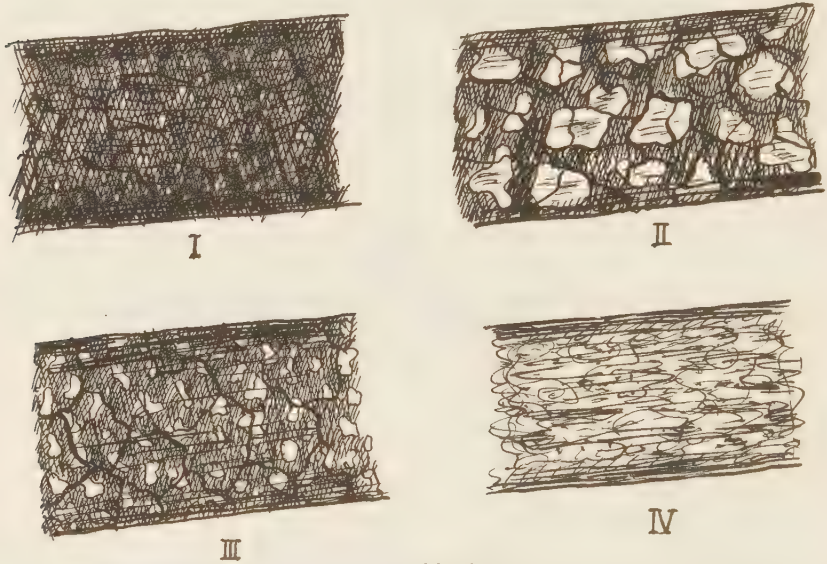


Abb. 32

- Abb. 32/I zeigt einen Silberdraht mit PbCl_2 -Überzug bei sehr kurzer Eintauchzeit in die PbCl_2 -Schmelze. Die matt-silbrig glänzende Oberfläche ist von feinen Rillen zerfurcht.
- Abb. 32/II ist das Oberflächenbild der Probe, von der in Abb. 31 ein Debye-Scherrer-Diagramm gezeigt ist. In Abb. 32 II stehen auf einem hellgrauen Untergrund hell-silbrig glänzende Flecke, die scharf abgegrenzt sind. In der Oberfläche befinden sich wieder Risse.
- Abb. 32/III ist das Oberflächenbild der Probe, von der in Abb. 29 ein Debye-Scherrer-Diagramm gezeigt ist. Erhaben über dem hellgrauen Untergrund stehen kleine, hell-silbrig glänzende Inseln, die wieder scharf abgegrenzt sind. Die Oberfläche ist also sehr uneben und befinden sich in ihr wieder Risse.
- Abb. 32/IV zeigt den Silberdraht mit PbCl_2 -Überzug nach einer Chlorierungszeit von 5 Minuten. Es zeigt sich eine feinkörnige, grau-silbrige Fläche mit Rissen in der Oberfläche.

In einem weiteren Versuch wird der Silberdraht 2 Minuten in die PbCl_2 -Schmelze getaucht und dann 20 Stunden bei 425°C an der Luft getempert.

Eine mikroskopische Betrachtung der Drahtoberfläche ergibt vor und nach der Temperung dasselbe Bild wie Abb. 32/II. Die grobfleckigen, silbrigen Inseln sind also auch ohne Temperung schon zu sehen, wenn der Draht vorher längere Zeit in die PbCl_2 -Schmelze getaucht wird. Auch hinsichtlich des Drahtdurchmessers tritt durch das Tempern keine Veränderung auf:

Ø des Drahtes mit PbCl_2 -Überzug vor dem Tempern: 0.01060 cm;

Ø des Drahtes mit PbCl_2 -Überzug nach dem Tempern: 0.01060 cm.

Die stufenweise Chlorierung eines Silberdrahtes mit PbCl_2 -Überzug ergibt im wesentlichen dasselbe Bild wie die Chlorierung eines Silberdrahtes mit AgCl -Überzug (Abb. 25). Auch hier werden die silbrigen Flecke rasch kleiner und weichen mehr und mehr einer ziemlich einheitlichen grauen Oberfläche. Während aber beim AgCl -Überzug die silbrigen Flecke gegenüber der Umgebung vertieft erscheinen, sind sie beim PbCl_2 -Überzug als erhabene Inseln zu erkennen.

Wie bei den Versuchen mit Silberchloridüberzug, so wurde auch hier, durch mehrstündiges Kochen in Wasser, die Bleichloridschicht entfernt. Dabei wurden die Drähte vorher weder getempert noch chloriert. Bei der nachfolgenden mikroskopischen Betrachtung der Drähte zeigte sich das folgende Bild:

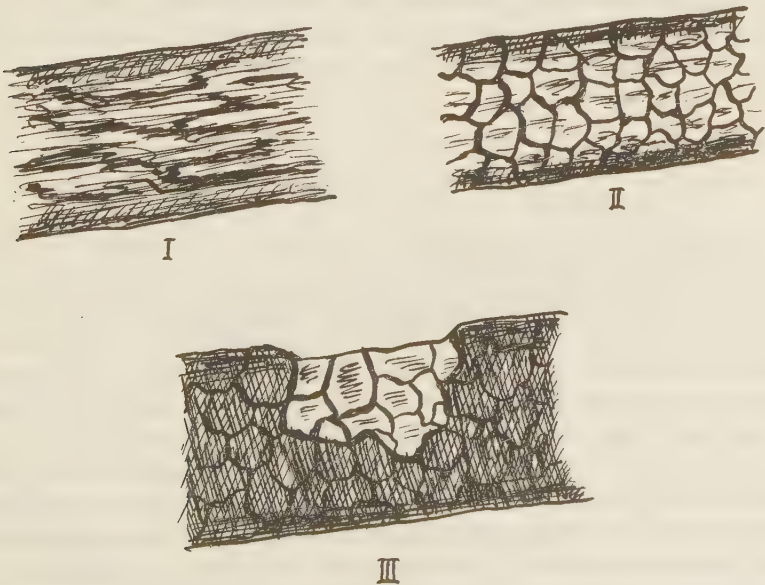


Abb. 32a

- Abb. 32a/I Eintauchzeit des Drahtes in die PbCl_2 -Schmelze: 2 Minuten. Untergrund silbrig, darauf dunklere, flach rillenartige Vertiefungen. $\varnothing$ gleich dem des reinen Silberdrahtes.
- Abb. 32a/II Eintauchzeit: 5 Minuten. Untergrund silbrig; dicke, dunklere Rillen, $\varnothing$ vor Auskochen: 0.010606 cm; $\varnothing$ nach Auskochen: 0.006727 cm. Es trat hier also ein Verlust an Silber ein.
- Abb. 32a/III Eintauchzeit: 5 Minuten, heller, silbriger Fleck, tiefer als die grau-körnige Umgebung. Dunkle Rillen, die im grauen Teil verdeckt sind. Keine Änderung des Durchmessers; kurzzeitiges Auskochen mit Wasser.

Diese Ergebnisse legen die Vermutung nahe, dass, zumindest während einer gewissen Anlaufperiode, bei der Chlorierung von Silberdrähten mit PbCl_2 -Überzug, das Silber tatsächlich in Form von Kristalliten an die Oberfläche wandert und dort erst mit Chlor zu AgCl reagiert. Nach Beendigung dieser Anlaufperiode dürfte dann wahrscheinlich eine bevorzugte Korngrenzflächendiffusion des Silbers einsetzen, während das Bleichlorid, diesem Silberdiffusionsstrom entgegenwandernd, die entstehenden Hohlräume ausfüllen wird. Die mikroskopischen Bilder der Querschnitte eingebetteter Proben unterscheiden sich jedenfalls nicht von denen, die mit reinen Silberdrähten oder solchen mit AgCl -Überzug gemacht wurden (siehe Seite 40a). Auch in diesen Fällen muss also, im Sinne eines KIRKENDALL-Effektes, eine Wanderung der $\text{PbCl}_2/\text{AgCl}$ -Zunderschicht gegen die Mitte des Silberdrahtes hin eintreten in eben dem Masse, in dem das Silber den Kern des Drahtes verlässt.

Untersuchung der Bleichlorid-Schmelze

Es hat sich bei den vorgenannten Versuchen bereits erwiesen, dass das mikroskopische Oberflächenbild der in die PbCl_2 -Schmelze eingetauchten Silberdrähte, stark von der Eintauchzeit abhängt. Dabei sind die beobachteten silbrigen Flecke umso grösser, je grösser die Eintauchzeit ist. Bei längeren Eintauchzeiten stellte sich heraus, dass, bezüglich der Grösse der silbrigen Flecke, ein Maximum bei 2 - 3 Minuten besteht. Silberdrähte, die 5 Minuten und länger in die Bleichloridschmelze, mit einer Temperatur von 500 - 520°C gelegt wurden, lösten sich schliesslich in dieser Schmelze ziemlich plötzlich auf. Während der reine Silberdraht sehr elastisch und biegsam ist, verliert er diese Eigenschaften beim Eintauchen in geschmolzenes Bleichlorid mehr und mehr und wird schliesslich sogar sehr spröde. Am Grunde der Schmelze konnte, gleichzeitig mit der Auflösung des Silberdrahtes, jeweils ein metallischer Regulus, mit einem Durchmesser von etwa 0.5 mm, beobachtet werden. (Die dabei verwendeten Silberdrahtstücke hatten einen $\varnothing$ von 0.1 mm und eine Länge von

3 bis 5 cm). Nach einiger Zeit, etwa 5 Minuten, verschwindet dieser Regulus und die Schmelze erscheint wieder ganz klar. Beim Erkalten und Erstarren weist die Bleichloridschmelze eine schmutzig-bräunliche Färbung auf.

a) Analyse des Regulus.

Es ist nun gelungen, mehrere solcher Reguli aus der Schmelze zu entfernen und zu analysieren. Eine Wägung ergab, dass solch ein Regulus ein Gewicht von etwa 4 mg hat. Der von anhaftendem PbCl_2 befreite Regulus hat eine stumpfe, mattgraue Färbung und kann mit dem Messer leicht zerteilt werden, wobei die Schnittflächen hellen Metallglanz zeigen, der sich langsam wieder verliert. In verd. Salpetersäure (1:1) löst sich der Regulus beim Erhitzen rasch auf. Wird diese klare Lösung mit einigen Tropfen verd. Schwefelsäure versetzt, so entsteht ein weisser, feinkristalliner Niederschlag von PbSO_4 (Ag_2SO_4 ist in HNO_3 löslich.). Das Filtrat reagiert weder mit SCN^- , noch, nach Neutralisation, mit K_2CrO_4 . Also besteht der Regulus nur aus Blei und enthält kein Silber.

b) Analyse der PbCl_2 -Schmelze.

Die erstarrte Schmelze wird pulverisiert und mit dest. Wasser ausgekocht. Aus der heissen Lösung fällt beim Erkalten PbCl_2 aus. Das Filtrat ist wasserklar.

Beim Versetzen mit einigen Tropfen verd. HCl fällt ein flockiger, kristalliner Niederschlag aus, der sich in stärkerer HCl wieder löst. Ebenso löst sich der Niederschlag beim Erhitzen und kehrt beim Erkalten wieder.

Wird das obige Filtrat mit einigen Tropfen K_2CrO_4 -Lösung versetzt, so entsteht schlagartig ein gelber, feinkristalliner Niederschlag, der sich sowohl in HCl als auch in NaOH löst.

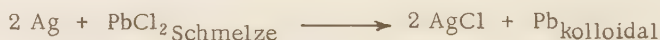
Versetzt man das Filtrat mit einigen Tropfen verd. H_2SO_4 , so entsteht ein feinkristalliner, weisser Niederschlag, der sich bei Zusatz von NaOH wieder löst.

Der nach dem Auskochen der Schmelze mit dest. Wasser beim Abkühlen ausfallende Niederschlag wird nicht gewaschen, sondern in einer Porzellanschale bei etwa 100°C an der Luft getrocknet. Dabei wird dieser erst weisse Niederschlag langsam rötlich, bis er schliesslich, ständig dunklere Färbung annehmend, eine tief-dunkel karminrote Färbung behält. Ein ebenso behandelter, aber vorher gründlich ausgewaschener Rückstand, zeigt diese Erscheinung nicht. Der rote Rückstand löst sich in genügender Menge Wasser ebenso wie in reichlich verd. HNO_3 und zeigt die genannten Pb-Reaktionen. Die Nachweise auf Silber fallen dabei alle negativ aus. Offensichtlich handelt es sich hier um kolloidales Blei.

Nun wird ein Teil der erkalteten und pulverisierten Schmelze mit konzentriertem Ammoniak kurz aufgekocht und abfiltriert. Das klare Filtrat wird mit dest. Wasser verdünnt und dann mit einigen Tropfen verd. HCl versetzt. Es entsteht zunächst eine dicke, milchige Trübung, die sich beim Erhitzen zu einem weissen Niederschlag zusammenballt. Eine andere Probe des Filtrats wird angesäuert und mit etwas SCN^- -Lösung versetzt, worauf auch hier ein weisser Niederschlag entsteht, der sich sowohl in NH_3 , als auch im Überschuss von SCN^- wieder löst.

Bei Zusammenfassung der Analysenergebnisse lässt sich für die PbCl_2 -Schmelze folgendes sagen:

Silber löst sich, sicherlich bis zur Einstellung eines bestimmten Gleichgewichtes, in geschmolzenem Bleichlorid auf. Dabei geht Silber in der Schmelze in Form von Silberchlorid in Lösung, während sich Blei, in der Zwischenform eines Regulus, kolloidal abscheidet. Damit kann folgende Gleichung aufgestellt werden:



Eine Potentialmessung, bei der folgende Kette verwendet wurde: Pt/Ag/PbCl_2 (Schmelze)/ $\text{Pb}_{\text{fl}}/\text{Pt/Ag}$, ergab bei 510°C eine Potentialdifferenz von der Grössenordnung 0.1 V. Dabei erwies sich Blei als der positive, Silber als der negative Pol, so dass also in der Bleichloridschmelze eine Potentialumkehr zu beobachten ist. Die in der Potentialdifferenz von 0.1 V noch enthaltene Thermospannung zwischen Silber und Platin wurde durch Kurzschliessen der beiden Drähte in der PbCl_2 -Schmelze gesondert gemessen. Hierbei ergab sich eine Thermospannung von 6 mV, die grössenordnungsmässig auf die gemessene Gesamtpotentialdifferenz keinen Einfluss hat.

Bestimmung der Zunderkonstanten und der Diffusionskoeffizienten

Bei Diffusionsvorgängen und Zunderreaktionen an festen Stoffen treten verschiedene Gesetzmässigkeiten auf, so z.B. ein parabolisches, ein kubisches, ein logarithmisches, ein reziprok logarithmisches Gesetz und verschiedene andere, die sich hauptsächlich aus der Kombination der genannten Gesetzmässigkeiten ergeben. Dabei hat man im Falle von Zunderreaktionen an Festkörpern grundsätzlich zwischen Zundervorgängen mit dünnen und solchen mit dicken Anlaufschichten zu unterscheiden.

Das parabolische Anlaufgesetz, das nach C. TAMMANN für die Halogenierung von Silber gültig sein soll, drückt dabei die Tatsache aus, dass es sich um

eine reine Volumendiffusion handelt und Phasengrenz- sowie Korngrenzreaktionen ausgeschlossen sind. In seiner ursprünglichen Form besagt dieses parabolische Gesetz, dass die Zunahme der Zunderschichtdicke umgekehrt proportional dieser Schichtdicke ist,

$$dy/dt = k/y.$$

Dabei gilt dieses Gesetz zunächst nur für eine ebene Diffusion. Dessen ungeachtet findet man in der Literatur aber oftmals dieses Gesetz auch auf geometrisch anders geartete Versuchsproben angewandt. Man hat dann bei der theoretischen Begründung dieser Beziehung auf Grund der Ionenbeweglichkeit und Fehlordnungskonzentration immer stillschweigend angenommen, dass die entstandene Zunderschicht kompakt ist, dass also zwischen dem Metall und der Zunderschicht keine Hohlräume entstehen. Nun kann dieses Gesetz tatsächlich auch für diesen Fall noch gültig sein, wenn die auftretenden Hohlräume statistisch gleichmässig über den gesamten Querschnitt der Zunderschicht verteilt sind. Genauere Untersuchungen darüber sind jedoch bisher nicht angestellt worden.

C. WAGNER erweiterte später dieses Gesetz, indem er die Schichtdickenzunahme der Gewichtszunahme gleichsetzte. Mit der Einführung von Äquivalentkonstanten kommt er zu folgender Formulierung:

$$\left(\frac{\Delta m}{q} \right)^2 = 2 k \cdot t$$

$$\text{und } k' = \frac{1}{2} \cdot 1/t \cdot (\Delta m/q)^2 \cdot (V/A_x^2) \quad (\text{g-Äquivalente} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}),$$

wobei q die Oberfläche darstellt (die sich beim ebenen Diffusionsproblem ja nicht ändert), V das Molvolumen des Silberhalogenids und A_x das Atomgewicht des Halogens.

Damit ist das parabolische Gesetz, das sich ursprünglich nur auf das Wachstum der Zundersichtdicke bezog, durch Einbeziehung des Zundervolumens wesentlich erweitert worden. Mit dem Wachstum der Zundersichtdicke y bei ebenen Flächen ist identisch eine Volumenvergrößerung der Zunderschicht. Damit ergeben sich folgende Beziehungen:

$$\Delta m = \Delta V \cdot \varrho_{\text{Zunderschicht}}$$

mit ϱ = Dichte, und

$$dV \equiv dy.$$

Während das parabolische Zundergesetz, bezogen auf das Schichtdickenwachstum y , nur für den einseitigen, ebenen Fall Gültigkeit hat, ist es, bezogen auf das Wachstum des Zundervolumens, nun unabhängig von der geometrischen Form der Versuchsprobe. Mit einer geringen Abwandlung der WAGNERSchen Formulierung können wir auch schreiben:

$$dV/dt = k/V \quad \text{oder} \quad V^2 = 2 k \cdot t ,$$

$$\text{bzw.} \quad \frac{dV/q}{dt} = \frac{k}{V/q} \quad \text{oder} \quad (V/q)^2 = 2 k \cdot t .$$

Im Falle ebener Diffusion bildet die Bestimmung des Diffusionsquerschnittes q keine Schwierigkeiten, da sich der Querschnitt während der Reaktion nicht verändert. Er ist hier gegeben als die Oberfläche der Versuchsprobe. Anders ist es bei radialer Diffusion, wie es hier bei Drähten der Fall ist. Hier müsste man sich auf eine konstante Grösse einigen, etwa die ursprüngliche Drahtoberfläche.

Eine Berechnung der AgCl-Zunderschichtdicke y ist für diesen an Ag-Drähten auftretenden radialen Diffusionsvorgang nur auf Grund der theoretisch bestimmbaren r'' -Werte für den Fall möglich, dass kein Hohlraum auftritt. Nur für diesen Fall gilt:

$$V_{\text{AgCl}} = (r''^2 - r'^2) \cdot \pi \cdot l , \quad (r'' = \text{ber. für kein Hohlraum})$$

$$\text{mit} \quad (r'' - r') = y , \quad \text{wird}$$

$$V_{\text{AgCl}} = y (r'' + r') \cdot \pi \cdot l .$$

Unter Berücksichtigung der Beziehung

$$V^2 = 2 k \cdot t \quad \text{wird}$$

$$V_{\text{AgCl}}^2 = y^2 (r'' + r')^2 \cdot \pi^2 \cdot l^2 = 2 k \cdot t$$

$$y^2 = \frac{2 k \cdot t}{(r'' + r')^2 \cdot \pi^2 \cdot l^2} \quad \text{oder}$$

$$k = \frac{y^2 (r'' + r')^2 \cdot \pi^2 \cdot l^2}{2 t} .$$

Da jedoch, wie aus den Versuchsergebnissen hervorgeht, bei der Chlorierung von Silberdraht Hohlräume in der Zunderschicht auftreten, hat eine den obigen Ableitungen gemässe Auswertung der Zunderschichtdicke y keinen Sinn mehr.

Die Bestimmung der praktischen Zunderkonstanten nach WAGNER stösst bei diesen Versuchen insofern auf eine Schwierigkeit, als bei der Chlorierung von Silberdraht, wie bei allen radialen Zunderreaktionen, kein unveränderlicher Diffusionsquerschnitt mehr gegeben ist. Es erscheint zweckmässig, diese Bezugsgrösse als die Oberfläche des ursprünglichen Drahtes vor der Reaktion zu definieren. In diesem Sinne wird die praktische Zunderkonstante nun bestimmt.

Abb. 33 zeigt dabei das Quadrat der Gewichtszunahme bezogen auf die Drahtoberfläche vor der Reaktion gegen die Zeit t .

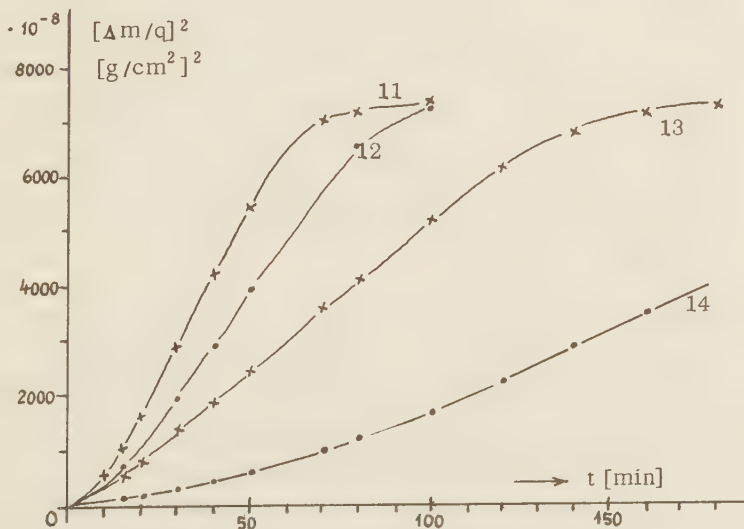


Abb. 33 Quadrat der relativen Gewichtszunahme in der Zeit t bei den Versuchen 11, 12, 13, 14

Wie man erkennt, ist das parabolische Anlaufgesetz in dieser Form für die Versuche Nr. 11 bis 14 im mittleren Reaktionsbereich erfüllt.

Für die praktische Zunderkonstante ergeben sich daraus die Werte in der folgenden Tabelle, in der zum Vergleich die Werte wie sie von WAGNER bei Versuchen an Silberfolien gefunden wurden, ebenfalls angegeben sind.

Temp. °C	425	410	380	350
$k \cdot 10^{10}$	2.14	1.68	0.93	0.45
nach WAGNER:				
Temp. °C	400	350	300	
$k \cdot 10^{10}$	2.06	0.82	0.19	

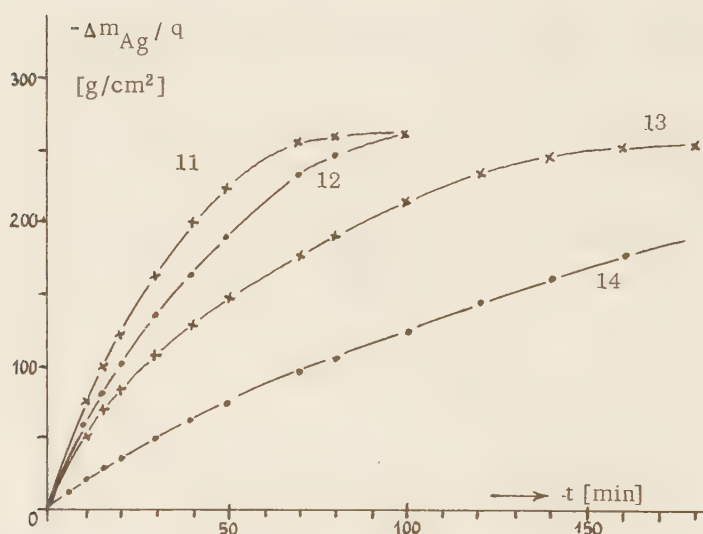


Abb. 34 Relative Silberabnahme in der Zeit t
bei den Versuchen 11, 12, 13, 14

Abb. 34 zeigt die Gewichtsmenge Silber, die, bezogen auf die ursprüngliche Drahtoberfläche, in der Zeit nach aussen hin abwandert. Die Kurven in Abb. 35 bestätigen, dass diese Abnahme des Silberkerns ebenfalls einem parabolischen Gesetz folgt. Dabei ist bei all diesen Beziehungen das parabolische Gesetz nur für den mittleren Reaktionsbereich erfüllt. Dies steht in Einklang mit der bereits geäußerten Vermutung, dass zu Beginn der Reaktion eine Korn-grenzflächendiffusion einsetzt, die erst später von einer Volumendiffusion überlagert wird. Auch C. WAGNER wies bereits darauf hin, dass bei kurzen Reaktionszeiten die parabolischen Werte nicht mehr erfüllt sind.

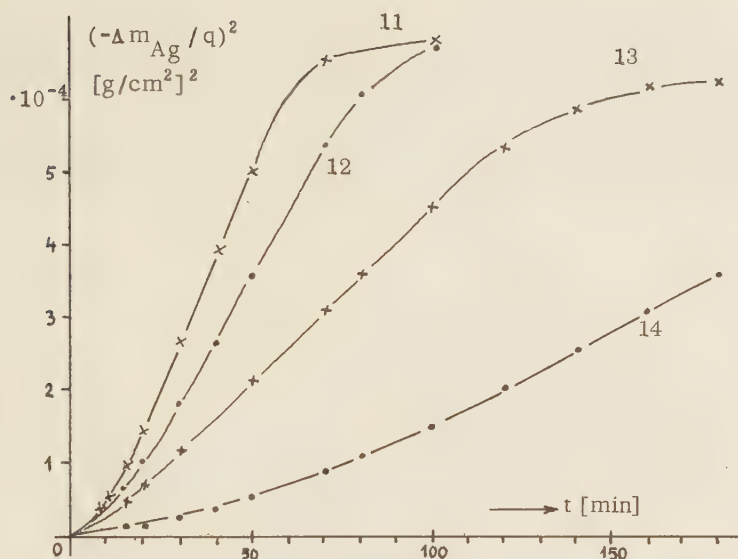


Abb. 35

Quadrat der relativen Silberabnahme in der Zeit t
bei den Versuchen 11, 12, 13, 14

Bei einem KIRKENDALL-Effekt, den wir ja hier annehmen, muss entgegen dem nach aussen abwandernden Silber die Zunderschicht von AgCl nach innen gegen den Silberkern wandern. Auf Grund der bei KIRKENDALL-Effekten gemachten Erfahrungen ist anzunehmen, dass das Silber rascher den Kern verlässt, als das Silberchlorid nachrücken kann. Demzufolge müssten sich die ermittelten Hohlräume als KIRKENDALL-Porositäten in der Zunderschicht nahe der Grenzfläche AgCl/Ag befinden. Diesem Gedanken liegen auch die Auswertungen zugrunde, deren Ergebnisse in Abb. 36 dargestellt sind. Das Diagramm zeigt die Gewichtsmenge Silberchlorid, die in der Zeit t durch die ursprüngliche Drahtoberfläche diffundiert, wobei wieder die Gewichtsmenge AgCl auf die Oberfläche bezogen ist.

Da bei der Chlorierung von Silber die Silberkationen durch die Zunderschicht AgCl an die Oberfläche derselben wandern, kann als Mass der radialen Wanderungsgeschwindigkeit der Silberkationen das Wachstum der Zunderschicht angesehen werden.

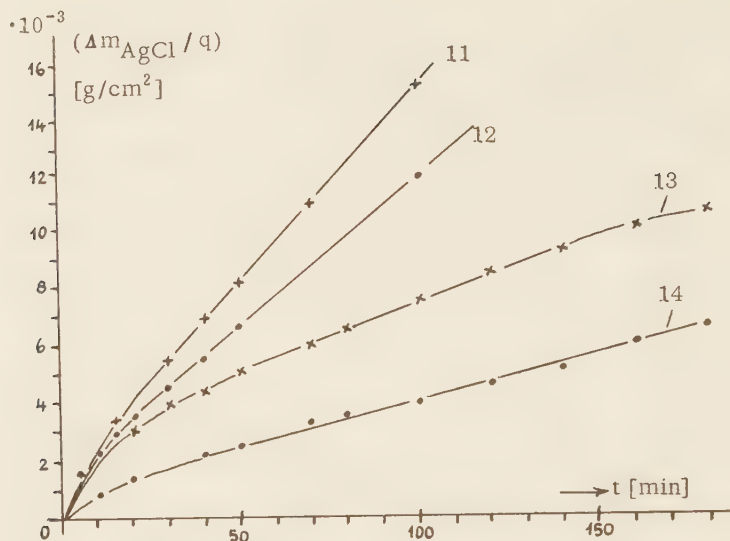


Abb. 36

Silberchloridmenge, die in der Zeit t durch den Querschnitt q des Drahtes wandert

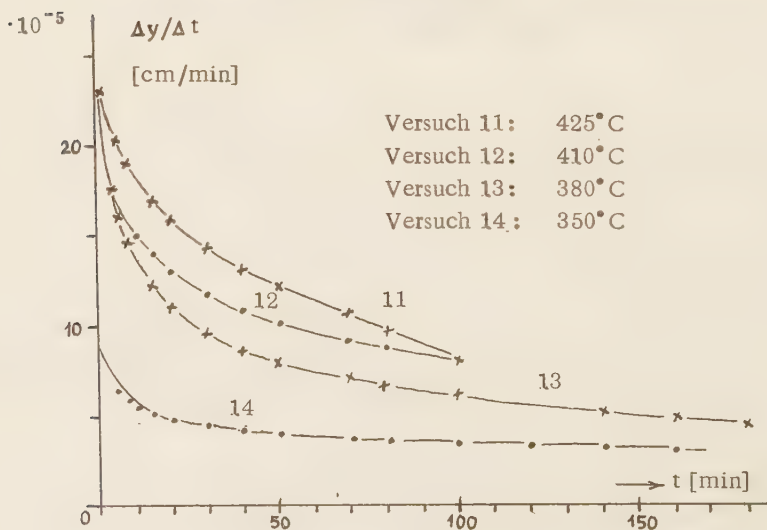


Abb. 37

Wanderungsgeschwindigkeit der Ag-Kationen

Es ist also $u_{\text{Ag-Kationen}} = \Delta y / \Delta t$,

wobei y die Zunderschicht mit Hohlräumen darstellt. Diese Wanderungsgeschwindigkeit der Silberkationen ist in Abb. 37 dargestellt. Die radiale Wanderungsgeschwindigkeit der Silberkationen nimmt also mit der Zeit ab. In gleicher Weise kann auch die radiale Wanderungsgeschwindigkeit der AgCl-Schicht nach innen bestimmt werden, wieder unter Berücksichtigung der an der Grenzfläche Ag/AgCl auftretenden Hohlräume.

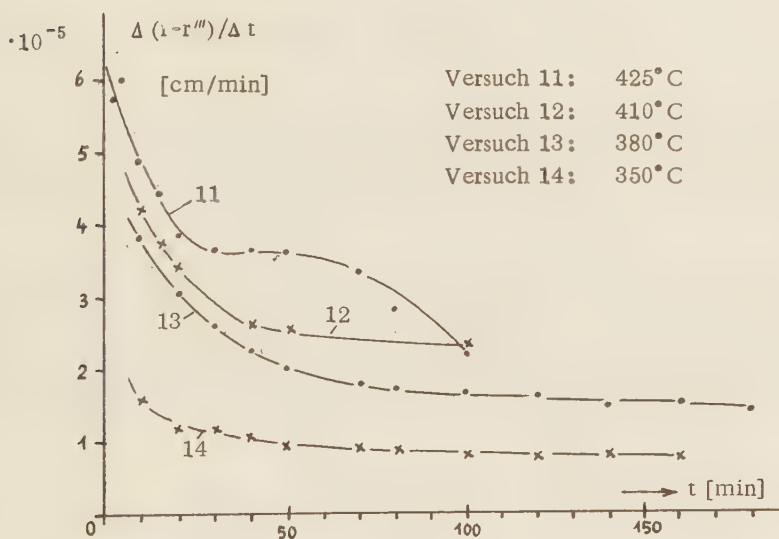


Abb. 38

Wanderungsgeschwindigkeit der AgCl-Schicht nach innen

Die von SMIGELSKAS u. KIRKENDALL gefundenen Effekte wurden von MATANO (Lit. 24) u. DARKEN (Lit. 25) gedeutet und ausgewertet. Dabei wurde aber eine Formveränderung durch Hohlraum- oder Wulstbildung völlig vernachlässigt. Dass dies bald zu grossen Widersprüchen führte, ist verständlich. Daher ist auch in der Literatur lange keine Auswertung derartiger Effekte mehr beschrieben worden. Th. HEUMANN (Lit. 26) hat dann darauf hingewiesen, dass eigentlich nur die partiellen Diffusionskoeffizienten physikalisch sinnvoll sind („intrinsic“) und nur diese den Fortgang der Diffusion bestimmen. Gleichzeitig hat er einen anderen, direkten Weg zur Bestimmung der partiellen Diffusionskoeffizienten angegeben, um die in der sonst üblichen MATANO-Auswertung

enthaltenen Fehlerquellen auszuschliessen. Dieser Weg geht zurück auf das 1. FICKsche Gesetz, das nun in einem doppelten Ansatz geschrieben wird, nämlich für jeden der beiden Diffusionspartner getrennt. Dabei wird auf die sonst übliche allgemeine Grösse des DK ganz verzichtet. Dieser Weg erscheint auch für die vorliegenden Versuche angebracht und soll abschliessend sinngemäss besprochen werden.

Bei der Diffusion der Silberkationen liegen die Verhältnisse ziemlich klar, es ist:

$$\frac{m_{\text{Ag}} \cdot \Delta y_{\text{scheinbar}}}{q \cdot \Delta c_{\text{Ag}}} = D_{\text{Ag}} \cdot \Delta t,$$

wobei Δy wieder die AgCl-Schichtdicke mit Hohlräumen darstellt. Tragen wir in einem Diagramm $\Delta m_{\text{Ag}} \cdot \Delta y / q \cdot \Delta c_{\text{Ag}}$ gegen Δt auf, so erhalten wir aus dem Tangens der sich ergebenden Geraden unmittelbar den Diffusionskoeffizienten D_{Ag} .

Δc_{Ag} ist dabei der Konzentrationsunterschied an der Grenze Ag/AgCl und AgCl/Cl₂. Um die Dimension von D mit $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$ zu erhalten, haben wir c_{Ag} als g/cm^3 auszudrücken, also mit der Dichte ϱ . Diese beträgt an der Grenze Ag/AgCl: $\varrho = 10.5$ und an der Grenze AgCl/Cl₂: $\varrho = 4.185$, also ist $\Delta c_{\text{Ag}} = 6.32$. Dieser Wert bleibt über den ganzen Diffusionsbereich konstant.

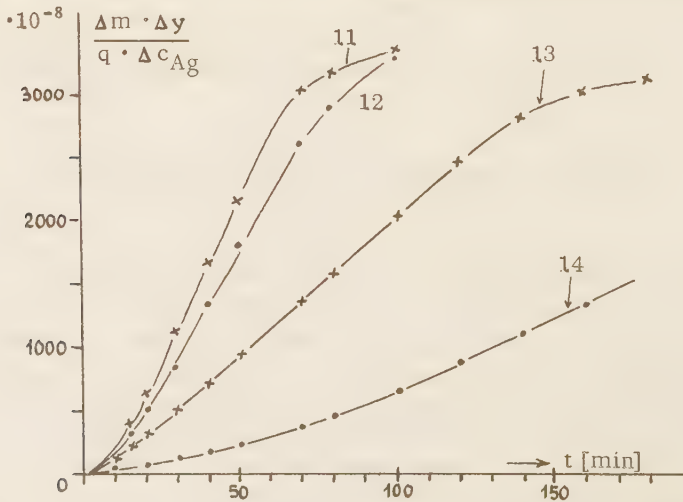


Abb. 39

Graphische Ermittlung des Diffusionskoeffizienten D_{Ag} —

Eine Schwierigkeit entsteht allerdings bei der Berechnung von D_{AgCl} , und zwar hinsichtlich der Bestimmung von Δc_{AgCl} . An der Aussenfläche besteht zweifellos die Konzentration $\varrho_{\text{AgCl}} = 5.56$. Da die AgCl-Zunderschicht an der Innenseite grösstenteils an den Hohlraum grenzen wird, besteht Veranlassung, die Konzentration c_{AgCl} an der Innenseite mit 0 anzugeben. Im übrigen gelten die vorher gemachten Feststellungen. Es ist:

$$\frac{\Delta m_{\text{AgCl}} \cdot \Delta(r - r''')}{\Delta c_{\text{AgCl}} \cdot q} = D_{\text{AgCl}} \cdot \Delta t.$$

r''' ist der Radius des Silberkerns mit dem Hohlraum in der Zunderschicht.

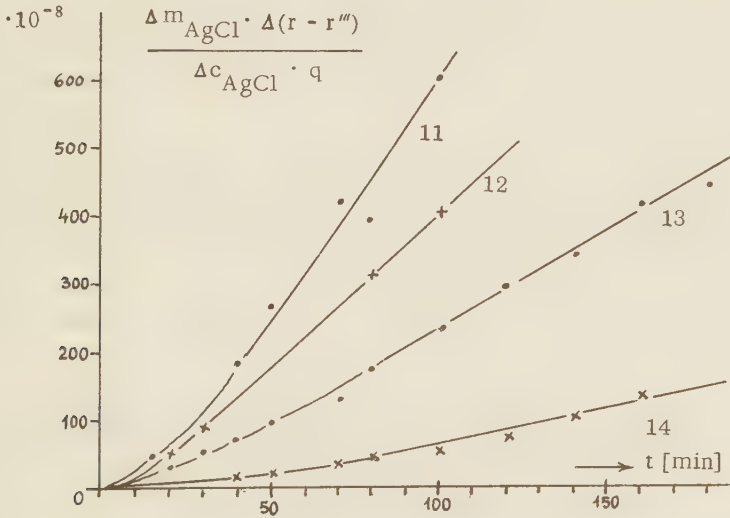


Abb. 40 Graphische Ermittlung des Diffusionskoeffizienten D_{AgCl} —

Die Tabelle zeigt die gefundenen Werte der partiellen DK.

Temp. °C	425	410	380	350	
D_{Ag}	8.55	7.04	3.66	1.78	10^{-9} $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$
D_{AgCl}	1.19	0.82	0.51	0.20	

Zusammenfassung

Die Einwirkung von trockenem, gasförmigem Chlor auf Silberfeilspäne und Silberdraht geht unter kontinuierlicher Gewichtszunahme bis zur vollständigen Umsetzung des Silbers in Silberchlorid vor sich.

Die Reaktionsgeschwindigkeit für die Chlorierung der Silberfeilspäne wird dabei von zwei Faktoren beeinflusst:

- 1) eingesetzte Menge
- 2) Temperatur.

Dabei ist die Reaktionsgeschwindigkeit zu Beginn der Reaktion umso grösser, je grösser die Einwaage und je höher die Temperatur ist. Ein merklicher Einfluss der Korngrösse konnte nicht festgestellt werden. Dies wird verständlich durch den in der Diskussion entwickelten Chlorierungsmechanismus, demzufolge sich an der Silberoberfläche eine zusammenhängende Silberchloridschicht bildet, die das darunter befindliche Silberpulver im weiteren Chlorierungsverlauf als quasi kompaktes Silber in Erscheinung treten lässt, so dass auch bei verschiedener Korngrösse nur ein Einfluss der eingesetzten Silbermenge ersichtlich ist.

Die hierbei berechnete Aktivierungsenergie variiert wenig um 18 kcal/Mol.

Der für die Chlorierung von Silber geschwindigkeitsbestimmende Faktor ist die Diffusionsgeschwindigkeit einer der Partner, Chlor oder Silber. Die Arbeiten von C. WAGNER u. C. TUBANDT sprechen dafür, dass Silber durch die Silberchlorid-Zunderschicht an die Oberfläche wandert.

Diese Annahme kann durch die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit bestätigt werden.

Es wurden mittels Metallschliffen und mikroskopischen Messungen Untersuchungen angestellt über das Dickenwachstum des Drahtes, die Abnahme des Silberkerns und das Wachstum der Silberchloridschicht.

Auf Grund der Versuchsergebnisse lässt sich dabei feststellen, dass bei der Chlorierung von Silberdraht ein KIRKENDALL-Effekt auftritt.

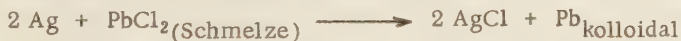
Mikroskopische Untersuchungen der Silberdrahtoberflächen zeigen bei stufenhafter Chlorierung, dass, wenigstens zu Beginn der Reaktion, eine vorwiegende Korngrenzflächendiffusion des Silbers eintritt. Dies erklärt auch, warum das parabolische Zundergesetz in der Formulierung von C. WAGNER zu Beginn der Chlorierungsreaktion nicht erfüllt ist.

Die nämlichen Untersuchungen wurden auch an Silberdrähten durchgeführt, die durch Eintauchen in eine Silberchlorid-Schmelze mit einem Silberchlorid-

Überzug versehen wurden. Debye-Scherrer-Aufnahmen zeigen dabei, dass schon beim Tempern des Drahtes an der Luft eine Diffusion des Silbers durch die Silberchlorid-Zunderschicht an die Drahtoberfläche einsetzt. Nach der Entfernung der Silberchloridschicht durch Ammoniak kann man auch hier bei mikroskopischer Betrachtung deutlich die Merkmale einer Korngrenzflächendiffusion des Silbers erkennen.

Im folgenden wurden Chlorierungsversuche an Silberdrähten unternommen, die vorher einen Bleichlorid-Überzug erhielten. Hierbei zeigte es sich, dass, entgegen der Theorie der Anionenbeweglichkeit im Bleichlorid, das Silber durch die Bleichlorid-Zunderschicht an die Drahtoberfläche diffundiert, und dort mit Chlor zu Silberchlorid reagiert. Den Beweis dafür liefern sowohl mikroskopische Beobachtungen als auch Debye-Scherrer-Diagramme. Die Reaktionsgeschwindigkeit verringert sich hierbei auf etwa ein Drittel des bei der Chlorierung von reinem Silberdraht beobachteten Wertes, was auch W. HIMMLER bei der Chlorierung von Silber-Blei-Legierungen feststellen konnte. Auch bei diesen Versuchen genügt bereits ein kurzzeitiges Tempern der Proben, um Silber durch die Bleichlorid-Zunderschicht an die Drahtoberfläche diffundieren zu lassen, wobei sich wieder die Merkmale einer Korngrenzflächendiffusion des Silbers zeigen.

Nebenbei wurden kurz einige Untersuchungen über eine Reaktion angestellt, die sich beim Überziehen der Silberdrähte mit Bleichlorid zeigte. Silber löst sich hierbei, bis zur Einstellung eines bestimmten Gleichgewichtes natürlich, in geschmolzenem Bleichlorid auf, unter Bildung von Silberchlorid und Abscheidung von kolloidalem Blei, gemäss der Gleichung:



Hierbei konnte in der Bleichloridschmelze eine Potentialumkehr zwischen Silber und Blei beobachtet werden, mit einer Potentialdifferenz von der Grössenordnung 0.1 V.

Abschliessend wurden Erwägungen und Berechnungen über die Diffusionsgleichungen angestellt. Dabei wurden partielle Diffusionskoeffizienten berechnet und die Wanderungsgeschwindigkeiten der Diffusionspartner ermittelt.

Literaturverzeichnis

- 1) G. Tammann u. W. Bredemeier Z. anorg. allg. Chem. 136, 337 (1924).
- 2) G. Tammann u. W. Köster Z. anorg. allg. Chem. 123, 196 (1922).
- 3) G. Tammann Z. anorg. allg. Chem. 111, 78 (1920).
- 4) G. Tammann Z. anorg. allg. Chem. 136, 337 (1924).
- 5) J. Frenkel Z. Physik, 35, 652 (1926).
- 6) C. Wagner u. W. Schottky Z. physik. Chem. (B) 11, 163 (1930)
- 7) C. Wagner Z. physik. Chem. Bodenstein Festband 177 (1931).
- 8) C. Wagner Z. physik. Chem. (B) 22, 181 (1933).
- 9) C. Wagner Physik. Z. 36, 721 (1935).
- 10) W. Jost J. Chem. Physics, 1, 466 (1933).
- 11) W. Schottky Z. physik. Chem. (B) 29, 335 (1935).
- 12) C. Wagner Z. physik. Chem. (B) 21, 25 (1933).
- 13) C. Wagner Z. physik. Chem. (B) 32, 447 (1936).
- 14) K. Grünewald u. C. Wagner Z. physik. Chem. (B) 40, 455 (1938).
- 15) C. Tubandt Z. anorg. allg. Chem. 115, 105 (1921).
- 16) W. Geiger Z. Physik, 140, 608 (1955).
- 17) K. Hauffe Reaktionen in und an festen Stoffen.
- 18) J. Teltow Z. physik. Chem. 195, 197 (1950).
- 19) Bernal Trans. Faraday Soc. 34, 837 (1938).
- 20) Zener Acta Crystallogr. 3, 346 (1950).
- 21) A. D. Smigelskas u. E. O. Kirkendall Trans. AIME, 171, 130 (1947).
- 22) Da Silva u. Mehl J. Metals, 3, 155 (1951).
- 23) W. Himmler Z. physik. Chem. (B) 195, 129 (1950).
- 24) Matano Jap. J. Physics, 8, 109 (1933).
- 25) L. S. Darken Trans. AIME, 175, 184 (1948).
- 26) Th. Heumann Z. physik. Chem. 201, 168 (1952).

Lebenslauf

Ich, Rupert, Richard Möst, wurde am 5. Mai 1926 in Ettendorf bei Traunstein als einziges Kind des Landwirtschaftsassessors Rupert Möst und seiner Ehefrau Eugenie, geb. Schneidawind geboren. Vom 7. April 1932 bis 1. April 1936 besuchte ich die Volksschule in Traunstein und anschliessend bis April 1937 die 5. Klasse der Volksschule an der Wörthstrasse in München. Von hier trat ich in die Maria-Theresia-Realschule über, wo ich von April 1937 bis Juli 1939 verweilte. Zuzufolge eines Ortswechsels meiner Eltern wurde ich im August 1939 in die Oberschule nach Freising überwiesen, die ich bis 17. September 1943 besuchte. Mit der Einberufung als Luftwaffenhelfer zu einer schweren Flakbatterie in München wurde ich wieder Schüler der Maria-Theresia-Oberschule die ich im Jahre 1944 mit dem Reifevermerk verliess. Anschliessend erfolgte meine Einberufung zur Luftwaffe. Als Fallschirmjäger geriet ich im April 1945 beim Einsatz in Holland in kanadische Gefangenschaft. Nach meiner Rückkehr aus der Gefangenschaft absolvierte ich erst den Förderungskurs III der Universität München und konnte dann, nach der obligatorischen Schutzträumungsarbeit, hier 1948 mein Chemiestudium beginnen. Es folgte mein Vordiplom 1951 und die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung im Juli 1955. Anschliessend begann ich im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. G.-M. Schwab meine Diplomarbeit und die hier vorliegende Doktorarbeit, die ich im Frühjahr 1957 abschliessen konnte.

